

Max Schmidt, Walter Siebert und Falk Rittig

Über Synthesen und einige Reaktionen von Phenylbordiiodid

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 2. August 1967)

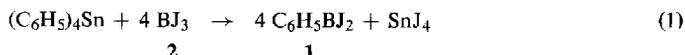
Es werden fünf Verfahren zur präparativen Darstellung von Phenylbordiiodid beschrieben. Die ausgezeichnete Reaktionsfähigkeit dieser Verbindung wird am Beispiel ihrer spontanen Reaktion mit Dimethyldisulfan, elementarem Schwefel und elementarem Selen gezeigt.

Die beiden Aryldihalogenborane Phenylbordichlorid und Phenylbordibromid sind bereits bekannt. Nach unseren Überlegungen sollte Phenylbordiiodid (**1**) als stärkste Lewis-Säure und damit reaktionsfähigstes Glied dieser Reihe ein vielseitiges Ausgangsmaterial für Umsetzungen in der Organoborchemie darstellen. Es ist merkwürdig, daß diese Verbindung bis jetzt noch nicht in Substanz isoliert und zu Umsetzungen eingesetzt wurde, obwohl ihre Synthese in jüngerer Zeit bereits nach zwei verschiedenen Verfahren richtig erkannt und beschrieben worden ist. So erhielt *Muetterties*¹⁾ eine benzolische Lösung von **1** bei der Einwirkung von Bortriiodid (**2**) auf Benzol in Gegenwart von Aluminium; *Bowie* und *Musgrave*²⁾ stellten die gleiche Lösung von **1** durch UV-Bestrahlung einer benzolischen Lösung von **2** dar. In beiden Fällen wurde **1** aber nicht isoliert, charakterisiert und untersucht. Sein ursprüngliches Vorliegen in der Lösung wurde vielmehr nur durch Identifizierung der bei seiner Hydrolyse gebildeten Phenylborsäure nachgewiesen.

Wir haben beide Verfahren nachgearbeitet und konnten dabei **1** in 50proz. Ausbeute (nach l. c.¹⁾) bzw. 20proz. Ausbeute (nach l. c.²⁾) in Substanz isolieren. Die stechend riechende, farblose Flüssigkeit vom Sdp._{0.1} 61–63°, Schmp. 5–7° und d_{20} 2.30 färbt sich beim Lagern bei Raumtemperatur auch unter Luftausschluß am Licht unter geringfügiger Jodausscheidung schwach hellrot. **1** ist außerordentlich empfindlich gegenüber Lewis-Basen wie Wasser oder Alkoholen, mit denen es erwartungsgemäß sofort Phenylborsäure bzw. die entsprechenden Phenylborsäureester liefert. Die im Hochvakuum unzerstört destillierbare Verbindung wird zweckmäßig im Kühlschrank und unter Lichtausschluß gelagert.

Drei einfachere Synthesewege als die beiden bereits genannten aus Benzol und **2** seien hier kurz skizziert:

1. Tetraphenylzinn reagiert ohne Lösungsmittel mit **2** beim Erhitzen nach

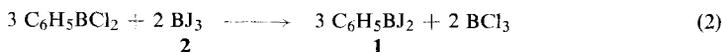


Dabei kann **1** leicht in ~60proz. Ausbeute isoliert werden.

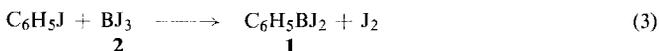
¹⁾ E. L. Muetterties, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4165 (1960).

²⁾ R. A. Bowie und O. C. Musgrave, Proc. chem. Soc. [London] **1964**, 15.

2. Auch die lösungsmittelfreie „Umhalogenierung“ des einfach zugänglichen Phenylbordichlorids mit **2** liefert **1** präparativ mit der gleichen Ausbeute nach



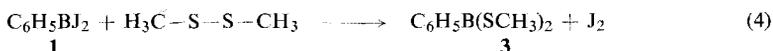
3. Schließlich erhielten wir **1** noch in einer interessanten Redoxreaktion, deren Mechanismus zur Zeit näher untersucht wird: Jodbenzol reagiert mit **2** nach



unter Bildung von **1**, das dabei einfach mit 65proz. Ausbeute isolierbar ist. Die Reaktion bleibt auch bei Gegenwart eines großen Überschusses von **2** auf der Stufe des Phenylbordiähalogenids stehen.

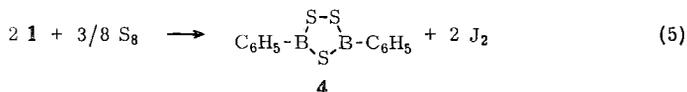
1 erweist sich nach den bisherigen Untersuchungen in der Tat als recht vielseitig einsetzbares Reagens in der Borchemie, wobei neben hier nicht zu besprechenden und zur Zeit näher studierten Substitutionsreaktionen besonders Redoxreaktionen der extrem starken Lewis-Säure unter Bildung von elementarem Jod bedeutsam erscheinen. Drei Beispiele sollen diese Reaktivität kurz belegen.

1. Dimethyldisulfan wird (in CS₂-Lösung) von **1** bei Raumtemperatur in exothermer Reaktion glatt gespalten nach



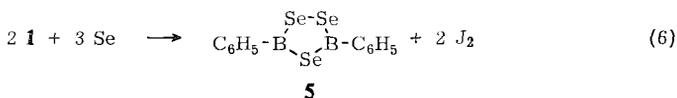
Der kürzlich bereits auf anderem Weg³⁾ dargestellte Phenylthioborsäure-methylester (**3**) läßt sich dabei in 90proz. Ausbeute präparativ isolieren.

2. Mit elementarem Schwefel reagiert **1** — wieder in CS₂-Lösung und bei Raumtemperatur — im Verhältnis 3 : 2 glatt unter Bildung von Jod und 3.5-Diphenyl-1.2.4.3.5-trithiadiborolan (**4**), das dabei in über 90proz. Ausbeute isolierbar ist:



4 haben wir früher bereits aus Disulfan und Phenylbordichlorid dargestellt⁴⁾. Die bevorzugte Bildungstendenz dieses thermisch verblüffend stabilen Bor-Schwefel-Fünfringes zeigt sich erneut darin, daß auch beim Verhältnis **1** : S = 1 : 1 nicht der denkbare Sechsring (C₆H₅)₃B₃S₃ (Triphenyl-borathiin oder Triphenyl-s-trithiatriborin), sondern wieder nur **4** neben unverändertem **1** isoliert wird (auch der Einsatz von überschüssigem Schwefel ändert den Reaktionsablauf nicht).

3. Die lösungsmittelfreie Umsetzung von **1** mit rotem Selen im Molverhältnis 2 : 3 liefert nach



3.5-Diphenyl-1.2.4.3.5-triselenadiborolan (**5**) in ~65proz. Ausbeute als extrem feuchtigkeits- und sauerstoffempfindliche farblose Kristalle vom Schmp. 122–124°

³⁾ J. Brault und J. M. Lalancette, *Canad. J. Chem.* **42**, 2903 (1964).

⁴⁾ M. Schmidt und W. Siebert, *Angew. Chem.* **76**, 687 (1964).

(Zers.), die sich bei längerem Lagern bei Raumtemperatur selbst unter Stickstoff langsam rot färben. Der analoge Bor-Selen-Fünfring mit J- bzw. C_4H_9 -Liganden am Bor wurde aus BJ_3 bzw. $(C_4H_9)_2BJ$ und Selen bereits früher dargestellt⁵⁾.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

Beschreibung der Versuche

1. Phenylbordiiodid (1)

a) Aus BJ_3 , Benzol und Aluminium: 20 g BJ_3 (0.051 Mol), 80 g Benzol (1.01 Mol) und 2.0 g Aluminiumpulver (0.074 Mol) wurden mit 0.1 g Methyljodid als Katalysator in einer mit trockenem Stickstoff gespülten Apparatur 5 Stdn. unter Rühren auf 80° erhitzt. Nach Abfiltrieren von nicht umgesetztem Aluminium, Dekantieren von dem beim Kühlen ausfallenden AlJ_3 und Abziehen überschüss. Lösungsmittels ergab die Destillation der dunkelroten zurückbleibenden Flüssigkeit 9.0 g (51%) **1**.

b) Photochemisch aus BJ_3 und Benzol: 12.2 g BJ_3 (0.031 Mol) und 45.5 g Benzol (0.58 Mol) wurden bei Raumtemp. 66 Stdn. der UV-Strahlung einer stabförmigen, in die Lösung tauchenden Niederdruckquecksilberdampflampe ausgesetzt. Die Destillation des Rückstands nach Abziehen des Benzols lieferte 5.78 g eines mit Jod verunreinigten Rohprodukts. Redestillation nach Entfernen des Jods durch Schütteln mit Quecksilber ergab 2.17 g (20%) **1**.

c) Aus $(C_6H_5)_4Sn$ und BJ_3 : 9.4 g BJ_3 (0.027 Mol) und 2.94 g (0.0069 Mol) $(C_6H_5)_4Sn$ wurden vermengt, wobei unter beträchtlicher Wärmeentwicklung das Reaktionsgemenge schmolz. Es wurde noch 24 Stdn. bei $140-150^\circ$ gerührt und danach langsam destilliert. Ausb. 5.6 g (59%) **1**.

d) Aus $C_6H_5BCl_2$ und BJ_3 : 27.6 g BJ_3 (0.07 Mol) wurden in 17.0 g $C_6H_5BCl_2$ (0.10 Mol) gelöst. Beim Erhitzen im Ölbad unter Rühren auf $140-150^\circ$ entwich BCl_3 . Nach 3 Stdn. wurde die Reaktionslösung destilliert. Ausb. 22.3 g **1** (61%, bez. auf $C_6H_5BCl_2$).

e) Aus Jodbenzol und BJ_3 : 12.2 g Jodbenzol (0.06 Mol) wurden zu 15.6 g BJ_3 (0.04 Mol) gegeben. Dabei trat in exothermer Reaktion Jodbildung auf. Das Reaktionsgemisch wurde 16 Stdn. auf 120° erhitzt, anschließend das gebildete Jod i. Ölpumpenvak. absublimiert und der Rückstand destilliert. Ausb. 8.8 g (64%, bez. auf BJ_3).

$C_6H_5BJ_2$ (341.7) Ber. C 21.09 H 1.5 J 74.3

Gef. C 21.7 H 1.6 J 74.1 Mol.-Gew. 326 (kryoskop. in Benzol)

2. Umsetzung von Phenylbordiiodid (1) mit Dimethyldisulfan: 6.84 g **1** (0.02 Mol) in 30 ccm CS_2 wurden unter Rühren und Stickstoffatmosphäre mit 1.88 g H_3CSSCH_3 (0.02 Mol) versetzt, wobei sich die Reaktionslösung bis zum Aufsieden des Lösungsmittels erwärmte und Jod frei wurde. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemp. wurden das Jod mit $(C_6H_5)_3P$ in CS_2 gefällt und die klare Lösung nach Abziehen von CS_2 destilliert. Sdp._{0.1} $53-54^\circ$, Ausb. 3.3 g (90%) Phenyläthioborsäure-dimethylester (**3**).

$C_8H_{11}BS_2$ (182.0) Ber. C 52.77 H 6.1 S 35.2 Gef. C 52.78 H 6.2 S 36.6

3. Umsetzung von Phenylbordiiodid mit Schwefel: 7.0 g **1** (0.0205 Mol) in 30 ccm CS_2 wurden mit 1.02 g Schwefel (0.03 g-Atom) über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels sublimierte das gebildete Jod beim Erhitzen auf $\sim 80^\circ$ i. Ölpumpenvak. ab.

⁵⁾ M. Schmidt, W. Siebert und E. Gast, Z. Naturforsch. **22b**, 557 (1967).

Der fliederfarbene Rückstand lieferte beim Umkristallisieren aus CS_2 2.5 g (92%) 3.5-Diphenyl-1.2.4.3.5-trithiadiborolan (4) in schuppigen farblosen Kristallen, Schmp.-revers. 115 bis 118° (Lit.⁴): 115–116°).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{B}_2\text{S}_3$ (271.8) Ber. S 35.3 Gef. S 35.1 Mol.-Gew. 240 (kryoskop. in Benzol)

4. Umsetzung von Phenylbordiiodid mit rotem Selen: 5.3 g **1** (0.016 Mol) und 1.8 g rotes Selen (0.023 g-Atom) wurden 24 Stdn. bei 110–120° unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Das rotviolette Reaktionsprodukt wurde durch Erhitzen auf 70–90° i. Hochvak. vom Jod befreit, der hellbraune Rückstand in Benzol unter leichtem Erwärmen gelöst und das ungelöste Selen abfiltriert. Beim Abziehen des Lösungsmittels fiel 3.5-Diphenyl-1.2.4.3.5-triselenadiborolan (**5**) in farblosen schuppigen, extrem feuchtigkeits- und sauerstoffempfindlichen Kristallen aus, die sich beim Stehenlassen auch unter Stickstoff rot färbten. Schmp. 122–124° (Zers.), Ausb. 2.05 g (64%, bez. auf **1**).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{B}_2\text{Se}_3$ (412.5) Ber. C 34.4 H 2.42 Se 57.4

Gef. C 34.5 H 2.96 Se 56.5 Mol.-Gew. 407 (kryoskop. in Benzol)

[351/67]