

Walter Siebert

Direkte Überführung von Jodthiophenen in Thienylborane¹⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 23. Februar 1970)

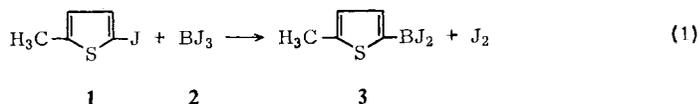
2-Jod-thiophene reagieren mit Jodboranen unter Jodbildung zu Mono-, Di- und Trithienylboranen. Analoge Redox-Reaktionen mit 2,5-Dijod-thiophen führen zu 2,5-Diboryl-thiophenen bzw. polymeren Thienylboranen. ¹H-NMR-spektroskopische Befunde lassen eine elektronische Wechselwirkung zwischen Thiophenring und Boratom in Abhängigkeit von der Lewis-Acidität der Borylgruppe erkennen.

Direct Conversion of Iodothiophenes into Thienylboranes¹⁾

2-Iodothiophenes react with iodoboranes to form mono-, di-, and trithienylboranes and elemental iodine. Analogous redox reactions with 2,5-diiodothiophenes lead to 2,5-diborylthiophenes or polymeric thienylboranes. ¹H n. m. r. spectroscopic results indicate an electronic interaction between the thiophene ring and the boron atom, depending on the Lewis-acidity of the boryl group.

Zur Synthese von Arylboranen eignen sich drei Reaktionstypen: Umsetzung metallorganischer Verbindungen²⁾ mit Trihalogenboranen, Friedel-Crafts-Reaktionen³⁾ zwischen Aromaten, Trihalogenboranen und feinverteilter Aluminium sowie Redox-Reaktionen^{4,5)} zwischen Aryljodiden und BJ₃. Mit Hilfe metallorganischer Verbindungen lassen sich Thienylborane⁶⁾ in guten Ausbeuten darstellen, während die Friedel-Crafts-Reaktion (Thiophen/BCl₃/Al) nur zu polymeren Produkten führt³⁾. Über das Redox-Verhalten von Jodthiophenen gegenüber Jodboranen ist bisher nichts bekannt.

Während Jodbenzol erst oberhalb 80° mit BJ₃ unter Jodbildung reagiert^{4,5)}, setzen sich die nucleophileren Jodthiophene schon bei Raumtemperatur exotherm mit BJ₃ um:



¹⁾ VII. Mitteil. über Redox-Untersuchungen an Jodboranen; VI. Mitteil.: W. Siebert, E. Gast und M. Schmidt, J. organomet. Chem., im Druck.

²⁾ F. M. Lappert in The Chemistry of Boron and its Compounds (E. L. Muetterties, Hrsg.) John Wiley and Sons, New York, London, Sidney 1967.

³⁾ E. L. Muetterties, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4165 (1960).

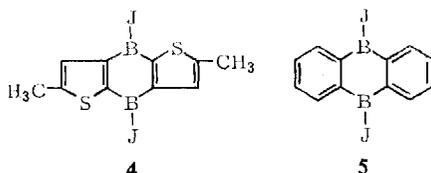
⁴⁾ M. Schmidt, W. Siebert und F. R. Rittig, Chem. Ber. **101**, 281 (1968).

⁵⁾ W. Siebert, F. R. Rittig, K.-J. Schaper und M. Schmidt, Prog. organometallic Chem., Proc. fourth int. Conf. organometallic Chem., Beitrag R 3, Bristol 1969.

⁶⁾ Ch. D. Hurd, Quart. Reports on Sulfur Chem. **4**, 75 (1969).

Das aus 2-Jod-thiophen und **2** gebildete Dijodthienylboran verharzt jedoch wegen seines reaktiven Wasserstoffs in 5-Stellung sehr leicht. Um dies möglichst auszuschließen, werden die Untersuchungen mit 2-Jod-5-methyl-thiophen (2-Jod-5-thiolen) (**1**) durchgeführt.

Dijod-[5-methyl-thienyl-(2)]-boran (**3**) ist eine hydrolyseempfindliche, durch Jodspuren rötlich gefärbte Verbindung, die sich bei Raumtemperatur langsam zersetzt. Rascher erfolgt dies während der Destillation, wobei unter HJ-Entwicklung ein rotvioletttes Produkt entsteht, aus dem durch Sublimation **4** isoliert werden kann.

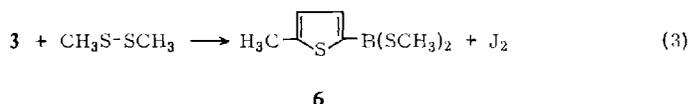


Eine analoge Ringschluß-Reaktion war erstmals bei der Darstellung von Jod-diphenylboran nach

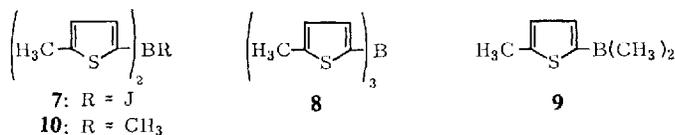


beobachtet worden, die in geringer Ausbeute zu **5** führte⁷⁾. Für die angegebene Konstitution der Verbindungen **4** und **5** sprechen die weiter unten diskutierten Befunde der ¹H-NMR- und Massenspektren.

3 reagiert mit Dimethyldisulfan glatt unter Spaltung der S-S-Bindung zu **6**. Dessen Darstellung wird vorteilhaft als Eintopfreaktion durchgeführt, wobei zunächst **3** nach Gl. (1) gebildet und das Reaktionsprodukt direkt mit Dimethyldisulfan versetzt wird.



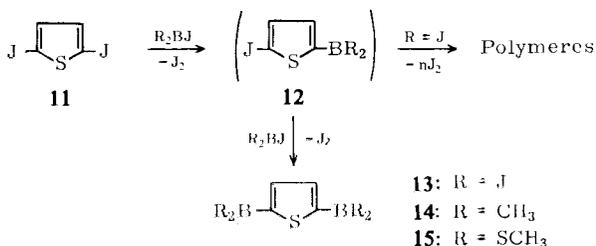
Aufgrund der hohen Reaktivität von **1** gegenüber Jodboranen lassen sich sogar zwei- und dreifache Redox-Reaktionen am selben Bor-Atom bei Raumtemperatur verwirklichen, was bei der Verwendung von Jodbenzol auch bei hohen Temperaturen nicht möglich ist (Gl. (2)). Je nach den eingesetzten stöchiometrischen Mengen werden **7** oder **8** gebildet, wobei **7** bisher nicht analysenrein erhalten werden konnte, da es ebenso wie **3** oberhalb 100° zur HJ-Abspaltung und Umlagerung neigt. Tris-[5-methylthienyl-(2)]-boran (**8**) entsteht bei der Umsetzung in 60proz. Ausbeute.



Selbst die schwächeren Lewis-Säuren Alkyl- bzw. Dialkyljodboran setzen sich mit **3** in Redox-Reaktionen zu den entsprechenden Triorganoboranen **9** und **10** um.

⁷⁾ W. Siebert, M. Schmidt und E. Gast, J. organomet. Chem. **20**, 29 (1969).

Der beträchtliche Reaktivitätsunterschied zwischen Jodbenzol und Jodthiophen gegenüber **2** macht sich auch bei der zweifachen Borylierung dieser aromatischen Systeme bemerkbar. Während das aus 1,4-Dijod-benzol und **2** gebildete 4-Jod-1-dijodboryl-benzol⁸⁾ nur langsam von **2** elektrophil angegriffen wird (da die Dijodboryl-Gruppe durch den mesomeren Acceptoreffekt die *para*-Position desaktiviert), kann im 5-Jod-2-dijodboryl-thiophen (**12**) keine derartige Desaktivierung festgestellt werden. **12** reagiert mit sich selbst unter Jodbildung zu einem ockerfarbenen, in CS₂ unlöslichen Produkt, dessen struktureller Aufbau nicht bekannt ist. Beim Erhitzen verliert das Polymere ab etwa 200° Jod und geht dabei in ein braunes, bis 370° nicht-schmelzendes Produkt über.



Das lichtempfindliche, gelbe **13**, erhalten aus 2,5-Dijod-thiophen (**11**) und zwei Molekülen **2**, setzt sich exotherm mit Dimethyldisulfan zu **15** um, das jedoch bei der Destillation größtenteils unter Abgabe von B(SCH₃)₃ in ein polymeres Produkt übergeht. **15** konnte deshalb nur ¹H-NMR-spektroskopisch identifiziert werden. Noch instabiler erweist sich das aus **11** und Dimethyljodboran erhaltene **14**, da diese Verbindung schon bei Raumtemperatur unter Entwicklung von B(CH₃)₃ polymerisiert. Als Ursache für diese Umwandlung darf eine Aktivierung der Thieryl-Bor-Bindung durch das benachbarte Schwefelatom angenommen werden.

Die in Tab. 1 aufgeführten Boryl-Verbindungen zeigen ¹H-NMR-spektroskopisch eine chem. Verschiebung nach tiefem Feld im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen **1** und **11**. Erwartungsgemäß ist die Beeinflussung der Thierylprotonen in den Dijodboryl-thiophenen am größten, da die Dijodboryl-Gruppe von allen Borylsubstituenten die stärkste Lewis-Acidität besitzt. Der zur Borylgruppe benachbarte Wasserstoff erscheint jeweils als Dublett (*J* = 3–4 Hz), während der Wasserstoff in 4-Position durch die zusätzliche Kopplung mit der CH₃-Gruppe als nicht aufgelöstes Multiplett auftritt.

Konstitution von **4** und **5**

Zur Ermittlung der Konstitution von **4** und **5** wurden ¹H-NMR- und Massenspektren aufgenommen. **4** zeigt je ein Singulett für Thieryl- und Methylprotonen im geforderten Verhältnis 1 : 3, was nur mit der Kondensation zweier Moleküle **3** an der 3-Position erklärt werden kann. Eine Knüpfung der B–C-Bindung an der 4-Position würde dagegen ein Produkt der Formel J₂B–(C₅H₄S)–BJ–C₅H₅S entstehen lassen, das sich ¹H-NMR-spektroskopisch von **4** stark unterscheiden sollte.

⁸⁾ K.-J. Schaper, Diplomarb. Univ. Würzburg 1969.

Tab. 1. Physikalische Daten der Thienylborane



R'	R	Sdp./Torr	% Ausb.	R'	Chem. Verschiebung ^{a)} R	H'	H
1	CH ₃ J	80–81°/11	73	–2.61	—	–6.50 (M)	–7.06 <i>J</i> = 3.5 Hz
3	CH ₃ BJ ₂	90–92°/0.1	41	–2.71	—	–7.31 (M)	–8.07 <i>J</i> = 4 Hz
6	CH ₃ B(SCH ₃) ₂	93°/0.1	54	–2.56	–2.40	–6.85 (M)	–7.26 <i>J</i> = 3 Hz
8	CH ₃ B(C ₅ H ₅ S) ₂	141–144°/0.1	60	–2.55	—	–6.88 (M)	–7.62 <i>J</i> = 3.2 Hz
9	CH ₃ B(CH ₃) ₂	68°/11	60	–2.43	–0.95	–6.91 (M)	–7.70 <i>J</i> = 3.5 Hz
10	CH ₃ B(C ₅ H ₅ S)R'	130–132°/0.1	57	–2.36	–1.16	–6.71 (M)	–7.61 <i>J</i> = 3.5 Hz
11	J J	135°/12	86	—	—	–7.20	–7.20
13	R BJ ₂	150°/0.1	82	—	—	–8.58	–8.58
14	R B(CH ₃) ₂	77–79°/11	67	–1.08	–1.08	–7.66	–7.66
15	R B(SCH ₃) ₂	145–148°/0.1	—	–2.51	–2.51	–7.50	–7.50

^{a)} δ -Werte in ppm, gemessen in CS₂ gegen ext. TMS, Varian A-60.

5 weist ein AA'BB'-Spektrum auf⁷⁾, dessen A- und B-Teil jeweils aus vier Signalen gleicher Intensität besteht, die nahezu identisch sind mit dem A- und B-Teil des 9.10-Dibrom-anthracens.

Im Massenspektrum zeigen 4 und 5 ähnliche Fragmentierungen, von denen die Hauptfragmente *m/e* in Tab. 2 aufgeführt sind. Es wurde jeweils nur der Peak größter Intensität aus den Molekül-Ionen bzw. Fragmentmuster angegeben.

Tab. 2. Hauptfragmente der Massenspektren von 4 und 5

Verbindung	Temp. der Ionenquelle	Fragmente, in Klammern relative Intensität in %				
4	220°	468 (100)	341 (89)	213 (9)	128 (35)	127 (21)
5	220°	428 (44)	301 (100)	173 (22)	128 (42)	127 (55)

Die Werte *m/e* 468 und 428 stellen die Molekül-Ionen dar, aus denen Jod unter Bildung von C₁₀H₈B₂JS₂⁺ bzw. C₁₂H₈B₂J⁺ abgegeben wird. Weniger häufig erfolgt die Abspaltung des zweiten Jods unter gleichzeitiger Abgabe von Wasserstoff, wobei die C₁₀H₇B₂S₂⁺- bzw. C₁₂H₇B₂⁺-Skelette entstehen. Als Folge dieser Fragmentierungen treten die Bruchstücke *m/e* 128 und 127 auf.

Die Ergebnisse der ¹H-NMR- und Massenspektrometrie lassen den Strukturvorschlag für 4 und 5 sinnvoll erscheinen. Nicht geklärt ist bisher der relativ große Farbunterschied von 4 (rotviolett) und 5 (gelb). Weitere Untersuchungen an diesen sowie an den Systemen 2.5-Bis-[dijodboryl]-thiophen (13) und 1.3-Bis-[dijodboryl]-benzol⁸⁾ werden z. Zt. durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. M. Schmidt danke ich für seine großzügige Unterstützung dieser Arbeit. Für die Aufnahme der Massenspektren bin ich Herrn Dipl.-Chem. N. Pelz, Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg, zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Alle Versuche wurden unter Stickstoffatmosphäre und unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. Die Darstellung der Jod-thiophene⁹⁾ erfolgte durch die Umsetzung von Thiophenen mit HgO und Jod. BJ₃¹⁰⁾, CH₃BJ₂¹¹⁾ und (CH₃)₂BJ¹¹⁾ wurden nach Literaturvorschrift hergestellt. Die Massenspektren wurden mit dem Gerät SM1-BH der Firma Varian MAT, Bremen, aufgenommen; die Elektronenenergie betrug 70 eV.

1) *Dijod-[5-methyl-thienyl-(2)]-boran (3)*: Zu 3.91 g **2** (10.0 mMol) in 10 ccm CS₂ wurden bei Raumtemp. unter Rühren 2.24 g *2-Jod-5-methyl-thiophen (1)* (10.0 mMol) in 10 ccm CS₂ getropft, wobei in exothermer Reaktion Jodbildung auftrat. Nach 2 Stdn. fällt man das Jod mit Hg und destillierte das Reaktionsprodukt. Ausb. 1.5 g **3** (41%), Sdp._{0.1} 90–92°, Schmp. 29–30°. Im Dest.-Kolben verblieb eine rotviolette krist. Masse, aus der durch Sublimation bei 230–240°/0.1 Torr 0.4 g **4** erhalten wurde. **4** gibt oberhalb 180° langsam Jod ab und zersetzt sich zwischen 250 und 255°; δ_{CH₃} = –2.72, δ_{CH} = –7.66 ppm (gem. in CS₂).

3: C₅H₅BJ₂S (361.6) Ber. C 16.58 H 1.38 J 70.3

Gef. C 16.91 H 1.55 J 70.5 Mol.-Gew. 342 (kryoskop. in Benzol)

4: C₁₀H₈B₂J₂S₂ (467.5) Ber. C 25.66 H 1.71 J 54.28 Gef. C 24.70 H 2.15 J 53.00

2) *Bis-methylmercapto-[5-methyl-thienyl-(2)]-boran (6)*: Aus 7.82 g **2** (20.0 mMol) und 4.48 g **1** (20.0 mMol) dargestelltes **3** wurde mit 1.88 g *Dimethyldisulfan* (20.0 mMol) versetzt und nach 2 Stdn. das gebildete Jod mit Triphenylphosphin als (C₆H₅)₃PJ₄ gefällt. Die Destillation ergab 0.3 g B(SCH₃)₃, Sdp._{0.1} 30–40°, und 2.2 g (54%) **6**, Sdp._{0.1} 93°.

C₇H₁₁BS₃ (202.0) Ber. C 41.55 H 5.44

Gef. C 41.15 H 5.42 Mol.-Gew. 191 (kryoskop. in Benzol)

3) *Tris-[5-methyl-thienyl-(2)]-boran (8)*: 6.72 g **1** (30.0 mMol) in 15 ccm CS₂ wurden mit 3.91 g **2** (10.0 mMol) versetzt, das gebildete Jod nach 50 Stdn. absublimiert und der ölige Rückstand mit wenig Hexan zur Kristallisation gebracht. Ausb. 1.8 g (60%) **8**, Schmp. 65–66° (aus Hexan).

C₁₅H₁₅BS₃ (302.0) Ber. C 59.60 H 4.96 S 31.84 Gef. C 59.31 H 4.93 S 31.56

4) *Dimethyl-[5-methyl-thienyl-(2)]-boran (9)*: Zu 3.36 g **1** (15.0 mMol) in 20 ccm CS₂ wurden 2.30 g *Joddimethylboran* (15.0 mMol) gegeben. Nach Entfernen des Jods mittels Hg lieferte die Destillation 1.25 g (60%) **9**, Sdp.₁₁ 68°.

C₇H₁₁BS (137.9) Ber. C 60.91 H 8.05 S 23.2 Gef. C 60.74 H 7.76 S 22.8

5) *Methyl-bis-[5-methyl-thienyl-(2)]-boran (10)*: Das aus 4.48 g **1** (20.0 mMol) und 2.8 g *Dijodmethylboran* (10.0 mMol) erhaltene Reaktionsprodukt wurde wie bei 3) aufgearbeitet. Ausb. 1.2 g (57%) **10**, Sdp._{0.1} 130–132°.

C₁₁H₁₃BS₂ (219.9) Ber. C 60.02 H 5.91 Gef. C 59.61 H 5.80

6) *Umsetzung von 11 mit 2 im Verhältnis 1:1*: Zu 3.35 g **11** (10.0 mMol) in 10 ccm CS₂ wurden 3.91 g **2** (10.0 mMol) gefügt, wobei unter Jodbildung ein unlösliches Produkt anfiel. Nach 25 Stdn. wurde das Jod bei 60°/0.1 Torr absublimiert und anschließend bis auf 150° erhitzt. Das erwartete 5-Jod-2-dijodboryl-thiophen (**12**) konnte nicht erhalten werden. Als Rückstand verblieben (nach Waschen mit CS₂) 1.7 g ockerfarbenes Produkt, das ab 200° Jod verliert und dabei in ein braunes, bis 370° nichtschmelzendes Produkt übergeht.

⁹⁾ A. Roedig in *Methoden der organ. Chemie* (Houben-Weyl-Müller), Bd. V/4, S. 591, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1960.

¹⁰⁾ T. Renner, *Angew. Chem.* **69**, 478 (1957).

¹¹⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, *J. organomet. Chem.* **11**, 399 (1968).

7) 2.5-Bis-[dijodboryl]-thiophen (**13**): 3.35 g **11** (10.0 mMol) wurden in 20 ccm CS₂ mit 7.82 g **2** (20.0 mMol) versetzt und das Reaktionsprodukt nach 25 Std. isoliert. Zur vollständigen Entfernung des Jods wurde **13** zweimal mit Hexan gewaschen. Ausb. 5.0 g (82%) gelbes **13**, Schmp. 145–148° (aus CS₂).

C₄H₂B₂J₄S (611.4) Ber. C 7.86 H 0.32 J 83.0

Gef. C 8.21 H 0.68 J 84.0 Mol.-Gew. 596 (kryoskop. in Benzol)

8) 2.5-Bis-[dimethylmercaptoboryl]-thiophen (**15**): Zu 4.0 g **13** (6.6 mMol) in 20 ccm CS₂ wurden 1.9 g Dimethyldisulfan (20.0 mMol) gegeben und das Jod nach 2 Std. i. Vak. absublimiert. Bei der Destillation des farblosen Rückstandes trat Zersetzung auf, der Kolbeninhalt färbte sich dunkel. Es wurden 0.2 g B(SCH₃)₃ (Sdp._{0.1} 30–40°, δ = –2.53 ppm) sowie geringe Mengen einer farblosen Flüssigkeit (Sdp._{0.1} 145–148°) erhalten, die ¹H-NMR-spektroskopisch das für **15** geforderte Protonenverhältnis von 2:12 aufwies.

9) 2.5-Bis-[dimethylboryl]-thiophen (**14**): 3.35 g **11** (10.0 mMol) in 20 ccm wurden 3.3 g Joddimethylboran (20.0 mMol) zugefügt. Nach Entfernen des Jods mit Hg wurde **14** destilliert, Sdp.₁₁ 77–79°, Ausb. 1.1 g (67%). Beim Aufbewahren der Verbindung (Raumtemp.) bildete sich innerhalb von 3 Tagen ein gelb-braunes Produkt, das sich an der Gefäßwand absetzte. Außerdem war Trimethylboran entstanden, das sich beim Öffnen des Vorratskölbchens sofort entzündete.

C₈H₁₄B₂S (163.7) Ber. C 58.69 H 8.55 Gef. C 58.36 H 8.31

[66/70]