

Walter Siebert und Antonio Ospici

## Umlagerung von (Arylseleno)dijodboranen<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 28. September 1971)

(Arylseleno)dihalogenborane,  $\text{ArSe}-\text{BX}_2$ , zeigen nur eine geringe thermische Stabilität. Die Verbindungen lagern sich bei  $\text{X} = \text{J}$  quantitativ unter Bildung von  $\text{ArBJ}_2$ ,  $(\text{ArB})_2\text{Se}_3$  und  $\text{J}_2$  um, während bei  $\text{X} = \text{Cl}$  vollständiger Ligandenaustausch zu  $\text{B}(\text{SeAr})_3$  und  $\text{BCl}_3$  erfolgt. In Abhängigkeit vom *p*-substituierten Phenylrest treten bei den analogen Bromboranen ( $\text{X} = \text{Br}$ ) unterschiedliche Reaktionsprodukte auf. Für die Umlagerung der Jodverbindungen wird eine 1.2-Arylwanderung diskutiert.

### Rearrangement of (Arylseleno)diodoboranes<sup>1)</sup>

(Arylseleno)dihaloboranes,  $\text{ArSe}-\text{BX}_2$ , exhibit a low thermal stability. The iodo compounds ( $\text{X} = \text{I}$ ) rearrange quantitatively under formation of  $\text{ArBI}_2$ ,  $(\text{ArB})_2\text{Se}_3$  and  $\text{I}_2$ , whereas for  $\text{X} = \text{Cl}$  a complete ligand exchange to  $(\text{ArSe})_3\text{B}$  and  $\text{BCl}_3$  occurs. The corresponding bromoboranes ( $\text{X} = \text{Br}$ ) yield, depending on the *p*-substituted phenyl group, different reaction products. An 1.2-aryl migration is discussed for the rearrangement of the iodo compounds.

In der Bor-Chemie sind zahlreiche Umlagerungsreaktionen von Verbindungen mit  $\text{sp}^2$ - und  $\text{sp}^3$ -hybridisiertem Zentralatom bekannt, die (a) unter Austritt einer günstigen Abgangsgruppe und Wanderung eines Substituenten vom Bor- zum Nachbaratom X und (b) unter Platzwechsel zweier Substituenten verlaufen:



Beispiele für Schema (a) stellen die von Paetzold et al.<sup>2)</sup> untersuchten Thermolysereaktionen von Diarylazidoboranen dar, bei denen die Wanderung eines borständigen Arylsubstituenten zum  $\alpha$ -Stickstoff unter synchroner  $\text{N}_2$ -Eliminierung erfolgt, wodurch Borazine gebildet werden. Als Zwischenverbindung tritt monomeres Borazin auf, das mit geeigneten Reagentien abgefangen werden kann.

Donor-Akzeptor-Komplexe zwischen Stickstoff-<sup>3)</sup>, Phosphor-<sup>4)</sup> sowie Schwefel-<sup>5)</sup> Yliden und Boranen ( $\text{BR}_3$ , R = Wasserstoff, Halogen, Organyl) lagern sich unter Substituentenwanderung vom Bor zur Alkylengruppe (X) sowohl nach (a) als auch nach (b) um.

<sup>1)</sup> XIII. Mitteil. über Redox-Untersuchungen an Jodboranen; XII. Mitteil.: W. Siebert und A. Ospici, Chem. Ber. 105, 454 (1972), vorstehend.

<sup>2)</sup> P. I. Paetzold, Z. anorg. allg. Chem. 326, 53, 58 (1963); P. I. Paetzold, P. P. Habereeder und R. Müllbauer, J. organometal. Chem. 7, 45, 51 (1967); P. I. Paetzold und P. P. Habereeder, ebenda 7, 61 (1967).

<sup>3)</sup> W. K. Musker, J. Amer. chem. Soc. 86, 960 (1969); W. K. Musker und R. R. Stevens, Tetrahedron Letters [London] 11, 995 (1967).

<sup>4)</sup> R. Köster und B. Rickborn, J. Amer. chem. Soc. 89, 2782 (1967).

<sup>5)</sup> J. J. Tufariello und L. T. C. Lee, J. Amer. chem. Soc. 88, 4757 (1966); Inorg. Chem. 8, 255 (1969).

Umlagerungsfreudig erweisen sich auch  $\alpha$ -C-substituierte Organylborane, wenn der Substituent Z einen elektronisch günstigen Bindungspartner für Bor darstellt. Als Beispiel für einen derartigen Platzwechsel von R und Z nach (b) sei die Umlagerung von  $\alpha$ -Halogen-organylboranen und von  $\alpha$ -Mercapto-organylboranen angeführt<sup>6)</sup>.

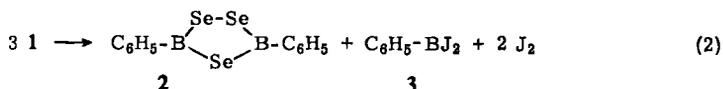
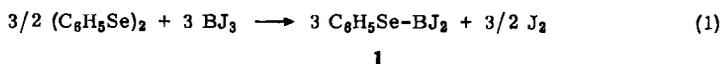
Im folgenden wird über die Umlagerung von (Arylseleno)dijodboranen berichtet, die unter Jod-Eliminierung (Z = Jod) abläuft:



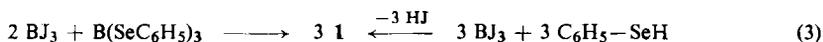
Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen werden auch die Stabilitätsverhältnisse der entsprechenden Brom- und Chlorborane durchleuchtet, um einen Einblick in diese erstmals beim Dibrom(phenylseleno)boran beobachtete Umlagerung<sup>7)</sup> zu erhalten.

## Ergebnisse

Redox-Reaktionen zwischen Diorganylselenanen und Trijodboran führen im Falle von Dimethyldiselenan zum trimeren Dijod(methylseleno)boran<sup>8)</sup>, während beim Einsatz von Diphenyldiselenan eine Umlagerung unter Phenylwanderung zum Boratom auftritt. Die stöchiometrische Umsetzung zur Darstellung von Dijod(phenylseleno)boran (**1**) ergibt neben elementarem Jod und Dijodphenylboran (**3**) das schon bekannte Phenylderivat<sup>9)</sup> **2** des 1.2.4.3.5-Triselenadiborolans in einer Ausbeute von 92%, bezogen auf folgende Gesamtreaktion:



Als erste Zwischenstufe tritt dabei das zu  $CH_3Se-BJ_2$  analoge **1** auf, welches durch elektrophilen Angriff des Trijodborans auf ein Selenatom und Spaltung der Diselenanbindung unter Jod-Eliminierung entsteht. **1** stellt eine bei Raumtemperatur sich langsam unter Jodbildung zersetzende Flüssigkeit dar, deren <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sich in charakteristischer Weise von der Ausgangsverbindung und den Endprodukten unterscheidet. Auch durch Ligandenaustausch- sowie Substitutionsreaktionen nach



bildet sich **1**, das sich oberhalb 80° nach Gl. (2) quantitativ umlagert.

Als Triebkraft dieser Umlagerung darf die wegen des niedrigen Redox-Potentials begünstigte Bildung von elementarem Jod und das Auftreten des thermisch recht beständigen Triselenadiborolan-Systems angesehen werden.

6) H. C. Brown und Y. Yamamoto, J. Amer. chem. Soc. **93**, 2796 (1971); D. J. Pasto und J. L. Miesel, ebenda **85**, 2118 (1963).

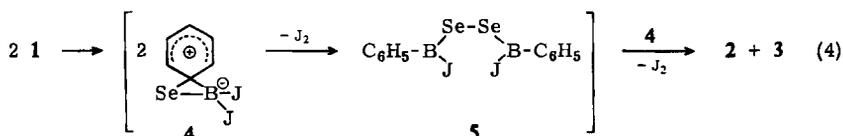
7) M. Schmidt und H.-D. Block, Z. anorg. allg. Chem. **377**, 305 (1970).

8) s. XII. Mitteil.<sup>1)</sup>

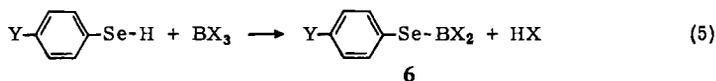
9) M. Schmidt, W. Siebert und F. Rittig, Chem. Ber. **101**, 281 (1968).

Für den Mechanismus dieser Zerfallsreaktion ergeben sich zwei Möglichkeiten, die im folgenden diskutiert werden sollen. Da **3** mit elementarem Selen glatt unter Bildung von **2** und Jod reagiert, wäre ein Reaktionsablauf unter Eliminierung von elementarem Selen aus **1** und nachfolgender Redox-Reaktion möglich, jedoch ist dies aus energetischen Gründen wenig wahrscheinlich, da zunächst die gebildete B—Se-Bindung in **1** gespalten und anschließend wieder geknüpft werden müßte.

Bei dem Reaktionsmechanismus nach Gl. (4), der ausgehend von **1** über die Zwischenstufen des Phenonium-boranats **4** und des Diboryldiselenan-Derivats **5** ablaufen sollte, bleiben zumindest zwei der drei primär vorhandenen B—Se-Bindungen erhalten:



Wenn die Umlagerung von Dijod(phenylseleno)boran über **4** erfolgt, dann sollten *p*-ständige Substituenten am Phenylkern durch ihre elektronische Wirkung dessen Wanderungstendenz vom Selen- zum Boratom beeinflussen. Andererseits ist zu erwarten, daß auch von der Lewis-Acidität der Borylgruppe, die ja entscheidend von dem Halogenatom bestimmt wird, die Wanderung des Arylrestes abhängt. Eine Substitution des Jods in **1** durch Brom oder Chlor würde die elektronischen Verhältnisse in den zu **1** analogen Verbindungen **6** (X = Br, Cl) sehr stark verändern, und es erscheint deshalb fraglich, ob eine Halogen-Eliminierung nach Gl. (4) für X = Cl noch auftreten kann.



Um die Wirkung von *p*-Substituenten Y am Phenylrest in Abhängigkeit von der Borylgruppe —BX<sub>2</sub> zu untersuchen, wurden nach der allgemeinen Gleichung Umsetzungen mit Y = H, Br, CH<sub>3</sub> und X = J, Br, Cl durchgeführt und dabei folgende Resultate erhalten:

1. Bei hoher Lewis-Acidität der Borylgruppe (X = J) beeinflusst der Arylrest (Y = H, Br, CH<sub>3</sub>) die Bildung von Triselenadiborolan, Aryldijodboran und elementarem Jod nicht. In jedem Fall tritt vollständige Umlagerung ein.

2. Wenn X = Br die Lewis-Acidität der Borylgruppe bestimmt, dann hängt es von Y ab, welche Produkte gebildet werden. Im Falle von Y = CH<sub>3</sub> entstehen isomerenfreies Dibrom-*p*-tolylboran (48%), Selen (57%) sowie weitere (nicht identifizierte) Reaktionsprodukte. Bei Y = Br bildet sich B(SeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br)<sub>3</sub>. Die Umsetzung von Phenylselenol (Y = H) mit BBr<sub>3</sub> hatte **2** (17%), Dibromphenylboran (46%) und Bromdiphenylboran (6%) neben elementarem Selen ergeben<sup>7)</sup>.

3. Bei Reaktionen von BCl<sub>3</sub> mit Arylselenolen (Y = Br, H, CH<sub>3</sub>) gelingt in keinem Falle, auch wenn BCl<sub>3</sub> in großem Überschuß eingesetzt wird, die Isolierung von *p*-YC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Se—BCl<sub>2</sub>, da sich diese instabilen Zwischenprodukte zu BCl<sub>3</sub> und B(SeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Y)<sub>3</sub> symmetrisieren.

Diese Ergebnisse lassen erkennen, daß die 1.2-Arylwanderung vom Bor- zum Selenatom von mehreren Faktoren, nämlich von der *Lewis*-Acidität der Borylgruppe, dem Redox-Potential des Halogens und der Nucleophilie des Aromaten abhängig ist. Die Bildung von  $YC_6H_4-BBr_2$  und elementarem Selen bei  $Y = H$  und  $CH_3$  zeigt an, daß wahrscheinlich auf der Stufe des zu **4** analogen Brom-Zwischenprodukts sowohl die Bildung des Triselenadiborolans als auch Selen-Eliminierung zum  $Ar-BBr_2$  auftritt. Eine sekundär ablaufende Redox-Reaktion zwischen  $C_6H_5-BBr_2$  und elementarem Selen kann ausgeschlossen werden, da selbst bei mehrstündigem Erhitzen der Komponenten auf  $140^\circ$  die Bildung von **2** nicht beobachtet wird.

Herrn Prof. Dr. *M. Schmidt* danken wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sind wir für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen zu Dank verpflichtet.

### Beschreibung der Versuche

Die Darstellung der Ausgangsverbindungen *Trijodboran*<sup>10)</sup>, *Diphenyldiselenan*<sup>11)</sup>, *Phenylselenol*<sup>11)</sup>, *p-Tolylselenol*<sup>12)</sup> und *p-Brom-phenylselenol*<sup>13)</sup> erfolgte nach den Literaturvorschriften. *Tribrom-* und *Trichlorboran* wurden von der Firma Schuchardt, München, bezogen.

Die Empfindlichkeit der Selenoborane gegenüber protonenaktiven Agentien erfordert ihre Darstellung unter trockener Stickstoffatmosphäre in entsprechend getrockneten Lösungsmitteln.

Die  $^1H$ -NMR-Spektren wurden mit einem Gerät A-60 der Firma Varian bei der gewöhnlichen Arbeitstemperatur aufgenommen. Als externer Standard diente Tetramethylsilan, als Lösungsmittel Schwefelkohlenstoff.

#### 1. 3.5-Diphenyl-1.2.4.3.5-triselenadiborolan (**2**) und Dijodphenylboran (**3**)

a) 7.82 g *BJ*<sub>3</sub> (20.0 mMol) in 20 ccm CS<sub>2</sub> wurden zu 3.11 g ( $C_6H_5Se$ )<sub>2</sub> (10.0 mMol) in 20 ccm CS<sub>2</sub> gegeben, worauf die Bildung von Jod einsetzte, das nach 5 Stdn. als HgJ<sub>2</sub> abgetrennt wurde. Die Destillation ergab 1.6 g **3** (70%, Sdp.<sub>0.1</sub> 59°, identifiziert anhand des  $^1H$ -NMR-Spektrums und des Adduktes mit CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>, Schmp. 85–87°, Lit.<sup>14)</sup>: 85–87°) sowie 2.5 g **2** (92%, Dest. bei Badtemp. 220–240°/1 Torr, Schmp. 124–125°, aus Hexan/CS<sub>2</sub>, Lit.<sup>9)</sup>: 122–124°).

b) Zu 2.39 g  $B(SeC_6H_5)_3$  (5.0 mMol) in 25 ccm CS<sub>2</sub> wurden 3.91 g *BJ*<sub>3</sub> (10.0 mMol) in 10 ccm CS<sub>2</sub> getropft. In schwach exothermer Reaktion trat die Bildung von Jod auf, das nach 15 Stdn. absublimiert wurde. Die Destillation führte zu 1.4 g **3** (82%, Sdp.<sub>0.1</sub> 51°) und 1.9 g **2** (92%, Dest. bei Badtemp. 220–230°/1 Torr, Schmp. 121–123°).

c) Zu 3.91 g *BJ*<sub>3</sub> (10.0 mMol) in 15 ccm CS<sub>2</sub> wurden 1.56 g *Phenylselenol* (10.0 mMol) in 20 ccm CS<sub>2</sub> gegeben und 3 Stdn. bis zum Abklingen der HJ-Entwicklung gelinde erwärmt. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieb eine ölige, durch Jod violett gefärbte Flüssigkeit zurück ( $^1H$ -NMR: breites Signal bei  $\delta$  –7.66 ppm, Halbwertsbreite 4 Hz), die sich bei der Destillation zu 2.4 g *J*<sub>2</sub> (90%), 0.9 g **3** (80%) und 1.1 g **2** (85%) zersetzte. —  $^1H$ -NMR von **2**:  $\delta$  –7.50 (M, 6), –7.95 (M, 4) ppm.



<sup>10)</sup> *T. Renner*, *Angew. Chem.* **69**, 478 (1957).

<sup>11)</sup> *Organic Syntheses*, Coll. Vol. **3**, 771 (1955).

<sup>12)</sup> *F. Taboury*, *Bull. Soc. chim. France* **35**, 672 (1906).

<sup>13)</sup> *L. Brandsma* und *H. E. Wijers*, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **82**, 68 (1963).

<sup>14)</sup> *F. R. Rittig*, *Dissertation*, Univ. Würzburg 1969.

2. *3,5-Di-p-tolyl-1.2.4.3.5-triselenadiborolan und Dijod-p-tolylboran*: Nach Zutropfen von 3.40 g *p-Tolylselenol* (20.0 mMol) in 20 ccm CS<sub>2</sub> zu 7.82 g *BJ<sub>3</sub>* (20.0 mMol) in 20 ccm CS<sub>2</sub> wurde die Lösung 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, anschließend Jod absublimiert und destilliert: 1.6 g *Dijod-p-tolylboran* (70%, Sdp.<sub>0.1</sub> 64°, identifiziert anhand des Sdp. und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums einer authentischen Probe<sup>14)</sup>) und 1.8 g (*Tolyl-B*)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (60%, Dest. bei Badtemp. 210–220°/0.1 Torr, Schmp. 129–131°).

<sup>1</sup>H-NMR: δ –2.45 (S, 6), –7.88 (S, 2), –7.76 (S, 2), –7.27 (S, 2), –7.15 (S, 2) ppm.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>B<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (440.5) Ber. C 38.14 H 3.18 Se 53.77

Gef. C 38.5 H 3.39 Se 52.7 Mol.-Gew. 410 (kryoskop. in Benzol)

3. *3,5-Bis(p-brom-phenyl)-1.2.4.3.5-triselenadiborolan*: Die Umsetzung von 7.82 g *BJ<sub>3</sub>* (20.0 mMol) in 20 ccm CS<sub>2</sub> mit 4.71 g *p-Brom-phenylselenol* (20.0 mMol) in 20 ccm CS<sub>2</sub> ergab eine violette Reaktionslösung. Nach 2 Stdn. wurde Jod absublimiert. Der Rückstand (4 g) gab aus CS<sub>2</sub> 3.0 g gelbes *Triselenadiborolan* (80%, Zers. oberhalb 196°). – <sup>1</sup>H-NMR: δ –7.75, –7.86 ppm.

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (570.3) Ber. C 25.25 H 1.40 Br 28.02 Se 41.53

Gef. C 25.30 H 1.53 Br 28.2 Se 40.0

Mol.-Gew. 546 (kryoskop. in Benzol)

4. *Dibrom-p-tolylboran*: 6.8 g *p-Tolylselenol* (40.0 mMol) in 20 ccm CS<sub>2</sub> wurden zu 10.0 g *BBr<sub>3</sub>* (40.0 mMol) in 10 ccm CS<sub>2</sub> getropft. Dann wurde noch 2 Stdn. gerührt, wobei sich die Lösung dunkelrot färbte. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieb ein gelbes Produkt und eine dunkelrote, ölige Phase zurück. Die Destillation ergab 5.0 g *Dibrom-p-tolylboran* (48%, Sdp.<sub>0.1</sub> 53–55°, Schmp. 40–42°). – <sup>1</sup>H-NMR: δ –2.50 (S, 3), –8.41 (S, 1), –8.29 (S, 1), –7.55 (S, 1), –7.41 (S, 1) und ein Gemisch (<sup>1</sup>H-NMR: drei CH<sub>3</sub>-Signale), bestehend aus einem dunkelroten Öl und Kristallen (Sdp.<sub>0.1</sub> 128–130°). Im Kolben blieben 1.8 g *Selen* (57%) sowie 0.5 g Kristalle (Schmp. 192–195°) zurück. Die Ausbeuten sind auf den Zerfall ArSe–BBr<sub>2</sub> → Ar–BBr<sub>2</sub> + Se bezogen.

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>BBr<sub>2</sub> (261.6) Ber. C 32.11 H 2.68 Br 61.08

Gef. C 32.70 H 2.81 Br 61.1 Mol.-Gew. 250 (kryoskop. in Benzol)

#### 5. *Tris(p-brom-phenylseleno)boran*

a) Zu 5.0 g *BBr<sub>3</sub>* (20.0 mMol) wurden 4.71 g *p-Brom-phenylselenol* (20.0 mMol) in 15 ccm CS<sub>2</sub> getropft. 3 Stdn. wurde gerührt und nach Abziehen des Lösungsmittels der gelbe Rückstand aus Hexan/CS<sub>2</sub> umkristallisiert. 3.3 g (*BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Se*)<sub>3</sub>B (70%, Zers. unter Rotfärbung oberhalb 183°).

b) 6.38 g *BCl<sub>3</sub>* (60.0 mMol) und 3.53 g *p-Brom-phenylselenol* (15.0 mMol) reagierten bei –70° unter HCl-Entwicklung. Nach 15 Stdn. wurde das Produkt wie unter a) isoliert; Ausb. 3.5 g (quantitativ, <sup>1</sup>H-NMR: δ –7.35, S).

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>BBBr<sub>3</sub>Se<sub>3</sub> (715.4) Ber. C 30.19 H 1.68 Br 33.51 Se 33.11

Gef. C 30.25 H 1.91 Br 33.7 Se 32.2

Mol.-Gew. 698 (kryoskop. in Benzol)

6. *Tris(p-tolylseleno)boran*: Bei –70° wurden 5.10 g *p-Tolylselenol* (30.0 mMol) in 30 ccm CS<sub>2</sub> zu 14.0 g *BCl<sub>3</sub>* (120 mMol) gegeben und die Reaktionslösung nach 1 Stde. aufgetaut. Nach Abziehen von Lösungsmittel und überschüss. BCl<sub>3</sub> blieb ein kristalliner Rückstand, der mit Hexan gewaschen wurde, Ausb. 4.4 g (85%, Schmp. 190–192°). – <sup>1</sup>H-NMR: δ –2.81 (S, 9), –7.55 (S, 3), –7.41 (S, 3), –7.25 (S, 3), –7.10 (S, 3).

C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>BSe<sub>3</sub> (520.7) Ber. C 48.41 H 4.03 Se 45.50

Gef. C 47.7 H 3.90 Se 44.9 Mol.-Gew. 486 (kryoskop. in Benzol)

7. *Tris(phenylseleno)boran*: 14.0 g *Phenylselenol* (90.0 mMol) wurden bei  $-70^{\circ}$  zu 42.1 g  $BCl_3$  (360 mMol) getropft und die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemp. erwärmt. Es konnten 13 g *Tris(phenylseleno)boran* (90%, Schmp.  $148-150^{\circ}$ , Lit.<sup>15)</sup>:  $152-153^{\circ}$ ) isoliert werden.

8. *Umsetzung von Dibromphenylboran mit Selen*: 2.47 g *Dibromphenylboran* (10.0 mMol) und 1.38 g *Selen* (15 mMol) in 5 ccm  $CS_2$  wurden 2 Wochen bei Raumtemp. belassen. Da sich  $^1H$ -NMR-spektroskopisch keine Umsetzung feststellen ließ, wurde 5 Stdn. auf  $140^{\circ}$  erhitzt. Anschließend wurde *Dibromphenylboran* zurückgewonnen; im Kolben verblieb nur elementares Selen.

<sup>15)</sup> M. Schmidt und H.-D. Block, J. organometal. Chem. **25**, 17 (1970).