

REDOX-UNTERSUCHUNGEN AN JODBORANEN IV*. DARSTELLUNG UND REAKTIONEN VON DIPHENYLJODBORAN

WALTER SIEBERT, MAX SCHMIDT UND EDUARD GAST

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 7. Juli 1969)

SUMMARY

Diphenyliodoborane is obtained (a) by "transhalogenation" of diphenylchloroborane with BI_3 , (b) by redistribution of triphenylborane and diiodophenylborane and (c) by the reaction of diiodophenylborane with sodium tetraphenylborate. As a by-product, 9,10-diiodo-9,10-dihydro-9,10-diboranthracene is formed in reactions (b) and (c). The high chemical reactivity of diphenyliodoborane can be used for redox reactions with nucleophilic reagents.

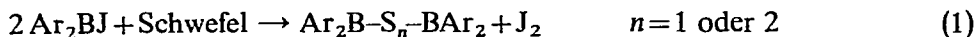
ZUSAMMENFASSUNG

Diphenyljodboran lässt sich (a) durch "Transhalogenierung" von Diphenylchlorboran mit BJ_3 , (b) durch Komproportionierung aus Triphenylboran und Dijodphenylboran und (c) durch Umsetzung von Dijodphenylboran mit Natriumtetraphenylborat (Kalignost) darstellen. Bei den Reaktionen (b) und (c) tritt als Nebenprodukt das 9,10-Dijod-Derivat des 9,10-Dihydro-9,10-diboranthracens auf. Die hohe chemische Reaktionsbereitschaft des Diphenyljodborans kann für Redox-Reaktionen mit nucleophilen Reagentien ausgenutzt werden.

EINLEITUNG

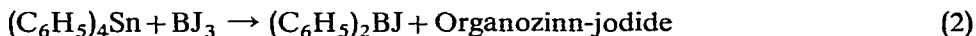
Unsere bisherigen Untersuchungen über das Redox-Verhalten von Jodboranen haben gezeigt, dass BJ_3^1 , RBJ_2 ($R = \text{Alkyl}^{11}$, Aryl^{12}) und R_2BJ ($R = \text{Alkyl}$)³ mit nucleophilen Reagentien wie Schwefel, Selen oder Disulfanen unter Abspaltung von Jod und Ausbildung einer Bor-Chalkogen-Bindung reagieren. Die Geschwindigkeit dieser meist exotherm verlaufenden Reaktionen hängt naturgemäss von der Lewis-Acidität der Jodborane und dem nucleophilen Charakter der Oxidationspartner ab. Qualitativ lässt sich anhand der Jodbildung folgende Reaktivitätsabstufung der Jodborane gegenüber einem Oxidans erkennen: $BJ_3 > \text{Alk}BJ_2 \sim \text{Ar}BJ_2 > \text{Alk}_2BJ$. In dieser Reihe fehlen bisher die Diaryljodborane, deren Umsetzung mit elementarem Schwefel nach Gl. (1) einen wichtigen Beitrag zum Problem offenkettiger B-S-B-Systeme liefern sollte.

* Als vorangegangene Mitteilungen dieser Reihe sollen gelten: I. Mitt. s. Ref. 1, II. Mitt. s. Ref. 3 und III. Mitt. s. Ref. 2.



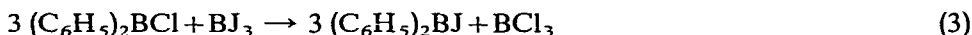
ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Nöth und Vahrenkamp berichteten erstmals über die Synthese von Diphenyljodboran, das nach Gl. (2) dargestellt und ^{11}B -NMR-spektroskopisch identifiziert



wurde. Da eigene Versuche⁵ zur präparativen Isolierung des nach Gl. (2) gebildeten $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BJ}$ in reiner Form erfolglos verliefen, haben wir andere Darstellungsmöglichkeiten untersucht.

Wir fanden, dass durch die Transhalogenierungs-Reaktion nach Gl. (3) gute

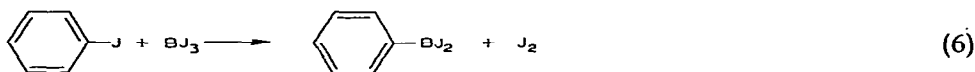


Ausbeuten an Diphenyljodboran erzielt werden können. Das hierfür benötigte Diphenylchlorboran lässt sich nach Gl. (2) leicht darstellen⁴. Dieser Syntheseweg enthält keinerlei Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung und zeichnet sich ausserdem durch die optimale Ausnutzung des wertvollen BJ_3 aus, während nach Gl. (2) zwei Drittel des eingesetzten "Jods" in Form wertloser Organozinn-jodide verlorengehen.

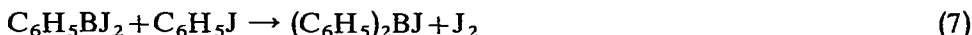
Eine weitere schon in der Literatur⁷ für die analogen Chlor- und Bromborane beschriebene Synthese (4) durch Komproportionierung führt bei hohen Temperaturen



ebenfalls zur Bildung von Diphenyljodboran. Die hierbei erzielten Ausbeuten lassen sich sicherlich bei Verwendung von Boranen [z.B. Bis-borolan, $(\text{C}_4\text{H}_8)_2\text{B}_2\text{H}_2$] als Katalysator⁷ steigern. Dijodphenylboran, das elegant nach Redox-Reaktion² (Gl. 6) zugänglich ist, reagiert nach Gl. (5) mit Triphenylbor ebenfalls unter Komproportionierung.



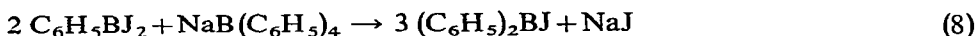
Bisher liess sich das in Gl. (6) formulierte Redox-Prinzip zur Verknüpfung einer B-C-Bindung nicht auf die Synthese von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BJ}$ übertragen. Wahrscheinlich reicht der elektrophile Charakter der Dijodphenylborans nicht mehr zum Angriff auf die C-J-Bindung im Jodbenzol aus:



Möglicherweise kommt der Rückreaktion in Gl. (7) auch eine gewisse Bedeutung zu, doch lässt sich dies experimentell nur schwer überprüfen, da bei niedrigen Temperaturen keine Reaktion feststellbar ist, während ab 150° u.a. HJ und Benzol als Reaktionsprodukte auftreten. In diesem Zusammenhang sei noch erwähnt, dass *m*- und *p*-Dijodbenzol zweifache Redox-Reaktion mit BJ_3 eingehen⁸, und reaktivere Jodverbindungen (z.B. Jodthiophene⁹) mit BJ_3 zum Ar_2BJ reagieren.

Das in Gl. (5) aufgezeigte Reaktionsschema lässt sich auch mit Natrium-tetraphenylborat (Kalignost) verifizieren. In einer heterogenen Umsetzung bei

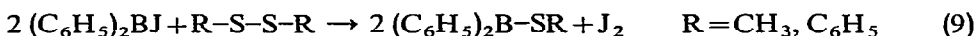
etwa 200° unter N₂-Atmosphäre entsteht zunächst (C₆H₅)₂BJ, NaJ und B(C₆H₅)₃, das sich mit überschüssigem C₆H₅BJ₂ zum Diphenyljodboran komproportioniert. Die Bruttogleichung dieser Umsetzung lautet daher:



Nach Gl. (8) können (C₆H₅)₂BCl und (C₆H₅)₂BBr dargestellt werden, die aber über (C₆H₅)₂Sn⁴ bzw. [(C₆H₅)₂B]₂O⁶ besser zugänglich sind.

Als interessantes Nebenprodukt der Umsetzungen (5) und (8) tritt die Bildung des bisher unbekanntes 9,10-Dijod-Derivates des 9,10-Dihydro-9,10-diboraanthracens auf, einer erstmals von Clement¹⁰ synthetisierten Verbindungsklasse. Diese goldgelbe Verbindung entsteht durch intramolekulare HJ-Abspaltung aus Dijodphenylboran⁹. In einer Folgereaktion spaltet der entstandene Jodwasserstoff die B-C-Bindung im Dijodphenylboran unter Bildung von C₆H₆ und BJ₃*.

Das nach den verschiedenen Methoden dargestellte Diphenyljodboran stellt eine ölige Flüssigkeit dar, deren Farbe mit zunehmender Schichtdicke von gelb nach orange übergeht. Durch Licht- und Sauerstoffeinwirkung tritt besonders bei erhöhter Temperatur die Bildung von elementarem Jod auf. Die Hydrolyse führt unter HJ-Entwicklung zu (C₆H₅)₂B-O-B(C₆H₅)₂. Ebenso wie alle bisher untersuchten Jodborane geht Diphenyljodboran mit Disulfanen rasch Redox-Reaktionen ein:



Die Umsetzung mit Schwefel hingegen verläuft langsam unter Bildung des B-S-B-Bindungssystems ab [*n*=1 in Gl. (1)]. Daraus ergeben sich interessante Aspekte, die in einem anderen Zusammenhang diskutiert werden sollen.

Zur Charakterisierung des Diphenyljodborans wurden ¹H-NMR-Spektren aufgenommen und mit denjenigen des Dijodphenylborans verglichen. Dabei konnte festgestellt werden, dass sich die Spektren sowohl in der Lage als auch in der Feinstruktur der beiden Multipletts für die *o*- bzw. *m/p*-Wasserstoffe unterscheiden. Ähnliches wird auch bei den entsprechenden Cl- und Br-Verbindungen beobachtet. So zeigen die *o*-Wasserstoffe der (C₆H₅)₂BX-Verbindungen jeweils ein gut aufgelöstes Multiplett (mind. 6 Signale), während beim C₆H₅BX₂ ein breites Dublett erscheint. Dagegen tritt im *m/p*-Multiplett der C₆H₅BX₂-Verbindungen eine grössere Kopplung als in den (C₆H₅)₂BX-Verbindungen auf. Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass Triphenylbor nur ein breites Multiplett zeigt. Die gefundenen Werte der chemischen Verschiebung für die Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Wegen der Feuchtigkeits- und Oxidationsempfindlichkeit der Jod- und Thio-borane wurden alle Versuche in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Diphenyljodboran

(a). (C₆H₅)₂BCl (11.1 g, 55.5 mMol) wurde mit 7.35 g BJ₃ (18.5 mMol) versetzt

* Dies steht im Einklang mit der beobachteten Spaltung von Dijodtolylboranen durch HJ, der wir eine entscheidende Rolle für die Isomerenbildung bei der Umsetzung von Tolyljodiden mit BJ₃ nach Gl. (6) zubilligen. Muetterties¹² hat erstmals am System R_{3-n}C₆H_nBCl₂/HCl/AlCl₃ die Spaltung und Isomerenbildung entdeckt und aufgeklärt.

TABELLE I

¹H-NMR-DATEN^a VON C₆H₅BX₂- UND (C₆H₅)₂BX-VERBINDUNGEN^b

| C ₆ H ₅ BX ₂ | δ(o-H) | δ(m,p-H) | (C ₆ H ₅) ₂ BX | δ(o-H) | δ(m,p-H) |
|---|--------|----------|--|--------|----------|
| Cl | 7.85 | 7.30 | Cl | 7.80 | 7.01 |
| Br | 8.33 | 7.71 | Br | 7.76 | 7.31 |
| J | 8.34 | 7.57 | J | 7.88 | 7.30 |

^a δ (ppm) gegen ext. TMS, CS₂-Lösung; Varian A 60. ^b δ[(C₆H₅)₃B] 7.33 ppm.

und 4 Stunden auf 130–140° erhitzt. Ab 60° trat die Bildung von BCl₃ auf. Die Destillation ergab 11.7 g (72.2%) gelb-orange gefärbte ölige Flüssigkeit. Sdp. 100–102°/0.1 mm. (Gef.: J, 43.5; Mol.-Gew. kryoskop. in Benzol, 280. C₁₂H₁₀BJ ber.: J, 43.5%; Mol.-Gew., 292.)

(b). Zu 4.8 g (C₆H₅)₃B (20 mMol) wurden 6.8 g C₆H₅BJ₂ (20 mMol) gegeben. Während des 5-stündigen Erhitzens auf 160° wurde HJ-Entwicklung festgestellt. Die Aufarbeitung ergab 4.0 g (C₆H₅)₂BJ (Sdp. 100–105°/0.1 mm, Ausb. 30%) und geringe Mengen einer gelben Substanz vom Schmp. 201–209°.

BJ₃ 3.9 g, (10 mMol) und 4.8 g (C₆H₅)₃B (20 mMol) wurden 3 Stunden auf 170° erhitzt. Die Aufarbeitung ergab 3.0 g (C₆H₅)₂BJ (34.4%). Sdp. 102–105°/0.1 mm.

(c). Sechsstündiges Erhitzen von 3.4 g NaB(C₆H₅)₄ (10 mMol) mit 6.8 g C₆H₅BJ₂ (20 mMol) auf 200° bewirkte Gelbfärbung des Reaktionsgemisches und HJ-Bildung. Das Reaktionsprodukt wurde vom gebildeten NaJ und nicht umgesetzten Kalignost abdestilliert und anschliessend fraktioniert. Ausb. 4.6 g (52.8%), Sdp. 100–104°/0.1 mm. Der Vorlauf (2.6 g, Sdp. 50–100°/0.1 mm) enthielt Dijodphenylboran und Diphenyljodboran. Aus dem Reaktionskolben konnte im Vakuum (0.1 mm) bei einer Badtemperatur von etwa 160° eine gelbe Substanz (Nadeln, 0.5 g) sublimiert werden, Schmp. 208–212° (Zers.). Ab 195° wurde schon Jod-Bildung beobachtet. δ(¹¹B) –65.9* [vgl. (C₆H₅)₂BJ δ(¹¹B) –69.1]⁴. (Gef.: J, 58.6. C₁₂H₈B₂J₂ ber.: J, 59.4%.)

Für das Vorliegen der 9,10-Dihydro-9,10-diboraanthracen-Struktur spricht vor allem das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung, welches sich als nahezu identisch mit dem Spektrum des 9,10-Dibromanthracens erweist. In diesen Vierspin-Systemen (AA'BB') besteht der A- und B-Teil jeweils aus vier gut erkennbaren Signalen gleicher Intensität, die sich beim Dihydro-diboraanthracen nur über 0.2 ppm erstrecken und deren Zentren eine chemische Verschiebung (δ in ppm, gem. in CS₂ gegen ext. TMS) von δ_A=8.47 und δ_B=7.73 aufweisen.

Diphenyl(methylthio)boran, (C₆H₅)₂BSCH₃

Zu 3.4 g (C₆H₅)₂BJ (11.6 mMol), gelöst in 10 ml CS₂, wurde 1 ml Dimethyldisulfan (10 mMol) gegeben. Es trat sofort in exothermer Reaktion Jodbildung auf. Nach ½-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Anteile im Vakuum abgezogen. Die Destillation ergab eine gelbliche, ölige Flüssigkeit. Sdp. 109–111°/0.1 mm. Ausb. 2.0 g (81.6%). δ(C₆H₅) 7.41 (M); δ(CH₃) 2.05 (S) (in CS₂,

* Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Nöth, Marburg, für die Aufnahme des Spektrums [Varian HA 100-NMR-Spektrometer 32.1 MHz; BF₃·O(C₂H₅)₂ als ext. Standard].

TMS ext.). (Gef.: S, 14.4; Mol.-Gew. kryoskop. in Benzol, 201. $C_{13}H_{13}BS$ ber.: S, 15.13; Mol.-Gew., 212.)

Diphenyl(phenylthio)boran, $(C_6H_5)_2B-SC_6H_5$

$(C_6H_5)_2BJ$ (2.9 g, 10 mMol) in 10 ml CS_2 wurde mit 1.09 g Diphenyldisulfan (5 mMol) in 5 ml CS_2 versetzt. Dabei trat Jodbildung auf. Nach 5-stündigem Rühren wurde CS_2 und J_2 im Vakuum entfernt. Der gelbe, ölige Rückstand erstarrte auf Zusatz von n-Hexan. Ausb. 1.2 g (88%). Schmp. 95–98° (aus n-Hexan). $\delta(C_6H_5)$ 7.60 (M). (Gef.: S, 11.40; Mol.-Gew. kryoskop. in Benzol, 261. $C_{18}H_{15}BS$ ber.: S, 11.70; Mol.-Gew., 274.)

DANK

Dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen zu Dank verpflichtet.

LITERATUR

- 1 M. SCHMIDT UND W. SIEBERT, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 607.
- 2 M. SCHMIDT, W. SIEBERT UND F. R. RITTIG, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 281.
- 3 M. SCHMIDT, W. SIEBERT UND E. GAST, *Z. Naturforsch. B*, 22 (1967) 557.
- 4 H. NÖTH UND H. VAHRENKAMP, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 399.
- 5 W. SIEBERT, noch unveröffentlicht.
- 6 E. W. ABEL, S. H. DANDEGOANKER, W. GERRARD UND M. F. LAPPERT, *J. Chem. Soc.* (1956) 4697.
- 7 R. KÖSTER UND M. A. GRASSBERGER, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 719 (1968) 169.
- 8 K. J. SCHAPER, Diplomarbeit, 1969, Universität Würzburg.
- 9 W. SIEBERT, unveröff. Ergebnisse (1968/69).
- 10 R. CLEMENT, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 261 (1965) 4436; *Chem. Abstr.*, 64 (1966) 6673g.
- 11 F. R. RITTIG, Dissertation, 1969, Universität Würzburg.
- 12 E. L. MUETTERTIES UND F. N. TEBBE, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 2663.

J. Organometal. Chem., 20 (1969) 29–33