

REDOX-UNTERSUCHUNGEN AN JODBORANEN XI*. SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN STERISCH GEHINDERTER ARYLDIJODBORANE

WALTER SIEBERT, KLAUS-JÜRGEN SCHAPER UND MAX SCHMIDT

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 23. Juli 1970)

SUMMARY

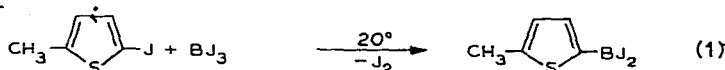
The redox reactions between *o*-, *m*- and *p*-substituted aryl iodides and triiodoborane lead to the formation of aryldiiodoboranes, of which the *o*-compounds, in some cases, undergo rearrangement. Despite steric hindrance, the iodoboranes react with various nucleophiles as is shown by the redox reaction with dialkyl disulfanes which yields the corresponding thioboranes, Aryl-B(SR)₂, and elemental iodine. ¹H NMR spectroscopic results indicate π -interactions in the B-S bond system.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Redox-Reaktionen zwischen *o*-, *m*- und *p*-substituierten Aryljodiden und Trijodboran führen zur Bildung von Aryldijodboranen, von denen die *o*-Verbindungen sich in einigen Fällen umlagern. Trotz sterischer Hinderung reagieren die Jodborane mit verschiedenen Nucleophilen, was am Beispiel der Redox-Reaktion mit Dialkyldisulfanen zu den entsprechenden Thioboranen, Aryl-B(SR)₂, und elementarem Jod gezeigt wird. ¹H-NMR-spektroskopische Befunde deuten auf π -Wechselwirkung im B-S-Bindungssystem hin.

DARSTELLUNG

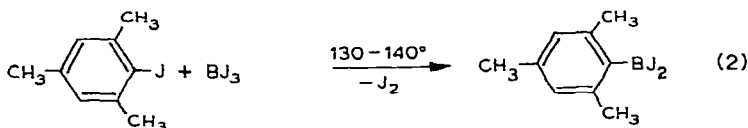
Aus den bisherigen Untersuchungen zur Synthese dieser Verbindungen geht hervor, dass Phenyl¹-, *m*- und *p*-Tolyl²- sowie 2-Thienyldijodborane³ ohne Schwierigkeiten darstellbar sind. Die Redox-Reaktion setzt bei homocyclischen Aryljodiden oberhalb 60° ein, während Jodthiophene schon bei Raumtemperatur mit BJ₃ reagieren:



Ortho-substituierte Aryljodide lassen eine starke Abnahme der Redox-Bereitschaft erkennen, die durch erhöhte Reaktionstemperaturen ausgeglichen werden kann. Erwartungsgemäss wird die Jodbildung nicht nur von der Art, sondern

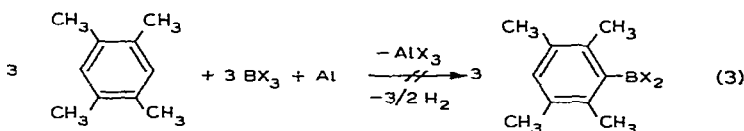
* Für X. Mitteilung siehe Ref. 2.

auch von der Zahl der Substituenten beeinflusst, wie die folgenden Umsetzungen zeigen. Jodmesitylen (1-Jod-2,4,6-trimethylbenzol) reagiert bei 130–140° mit Trijodboran zu (Dijodoboryl)mesitylen in 50 proz. Ausbeute:

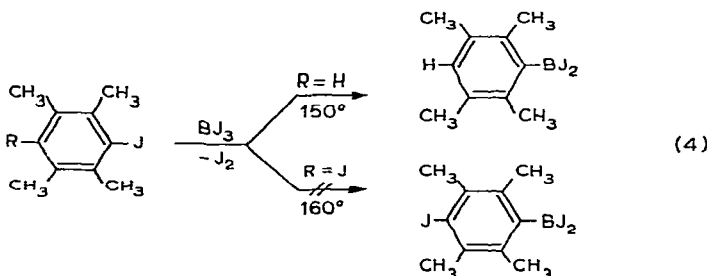


Trotz der sterischen Hinderung durch die *o*-ständigen Methylgruppen kann das planare BJ_3 -Molekül das C_1 -Atom elektrophil angreifen und die Abspaltung von elementarem Jod unter Knüpfung der B–C-Bindung erzwingen. Auch das sterisch noch anspruchsvollere Joddurol reagiert bei 150° mit BJ_3 unter Bildung von (Dijodoboryl)durol in 74 proz. Ausbeute.

Das Ergebnis dieser beiden Umsetzungen überrascht insofern, als nämlich die Friedel–Crafts-Reaktion zwischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und Trihalogenboran/Aluminium (30°, $\text{X}=\text{Cl}$) bei Mesitylen bzw. Durol nicht zur Borylierung dieser Systeme führt⁴. Auch bei erhöhter Temperatur (140°) tritt mit Durol keine Reaktion ein, während Mesitylen 1-(Dichloroboryl)-2,5-dimethylbenzol ergibt.



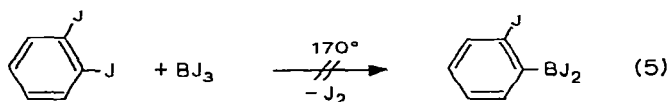
Im 1,4-Dijoddurol ist die sterische Hinderung und elektronische Desaktivierung durch das zweite Jodatome so gross, dass keine Jodbildung mit BJ_3 bis 160° eintritt, während bei höheren Temperaturen HJ-Abspaltung beobachtet wird, die auf den Angriff des BJ_3 an der Methylgruppe hindeutet.



1-Jod-2,6-dimethylbenzol setzt sich mit BJ_3 ebenso rasch wie Jodmesitylen um, wobei jedoch 1-(Dijodoboryl)-3,5-dimethylbenzol in 72 proz. Ausbeute entsteht. Diese Isomerisierung wird weiter unten ausführlich diskutiert.

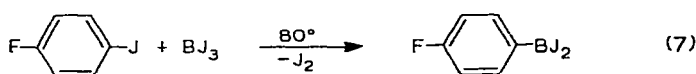
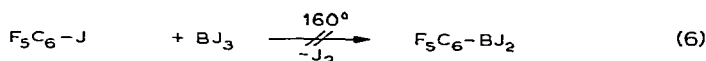
Obwohl die *o*-ständigen Methylgruppen einerseits infolge ihrer Grösse eine beachtliche Behinderung für das angreifende BJ_3 -Molekül darstellen, begünstigen sie andererseits durch ihren induktiven Donator-Effekt den Reaktionsablauf. Ein indirekter Beweis hierfür ergibt sich aus der Tatsache, dass *o*-Dijodbenzol—Jod

entspricht in der Grösse etwa der CH_3 -Gruppe—auch bei $160\text{--}170^\circ$ keine Redox-Reaktion mit BJ_3 eingeht. Dagegen setzen sich 1,3- und 1,4-Dijodbenzol sowohl zur mono- als auch zur diborylierten Stufe um⁵.



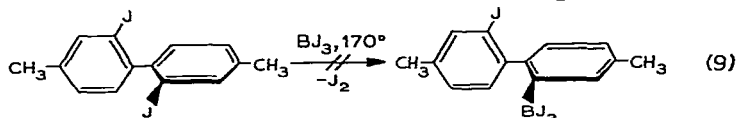
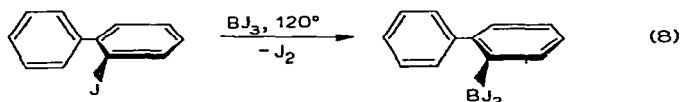
Wird im *o*-Dijodbenzol ein Jod- durch das kleinere Chloratom substituiert, dann erfolgt mit BJ_3 bei 170° Umsetzung zu einem Isomerenmischung der Zusammensetzung $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{BJ}_2$. Wir führen die hierbei beobachtete Desaktivierung der C-J-Bindung auf die induktive Acceptor-Wirkung des Chlors zurück.

Der Einfluss des kleinen Fluoratoms auf die Redox-Reaktion geht aus den Umsetzungen mit Pentafluorjodbenzol und *p*-Fluorjodbenzol hervor:



Durch die mesomere Donator-Wirkung des *p*-ständigen Fluoratoms wird der elektrophile Angriff des BJ_3 erleichtert, während sich im Pentafluorjodbenzol der induktive Acceptor-Effekt aller Fluoratome reaktionshemmend auswirkt. Heteroatome in ankondensierten Ringen unterstützen ebenfalls die Redox-Reaktion, wie die Umsetzung von 3-Joddibenzofuran mit BJ_3 zeigt.

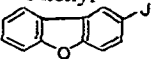
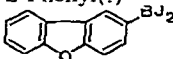
Für *o*-Phenyl-substituierte Jodbenzole sind wegen der möglichen Rotationsbehinderung um die C-C-Achse Besonderheiten zu erwarten. Der elektrophile Angriff des planaren BJ_3 am C_1 -Atom kann nur dann erfolgen, wenn der benachbarte Ring in die Ebene des Jodarylringes gedreht ist. Beim 2-Jodbiphenyl wird die Aktivierungsenergie für die Einebnung der Ringe schon bei 120° erreicht, da unter diesen Bedingungen Jod und (Dijodoboryl)biphenyl gebildet werden.



Im 2,2'-Dijod-*p*-bitolyl-System ist dagegen die sterische Hinderung so gross dass die Einebnung der beiden Ringe ausbleibt und deshalb keine Redox-Reaktion stattfinden kann.

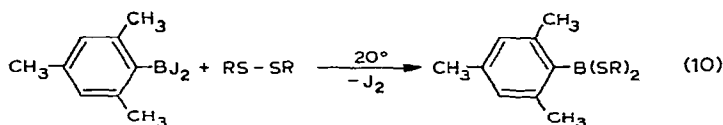
TABELLE 1

UMSETZUNG VON ARYLJODIDEN MIT BJ_3

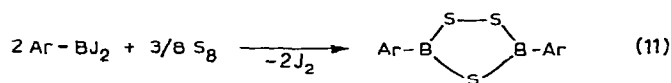
| R in $\text{R}_n\text{C}_6\text{H}_{5-n}\text{J}$ | Temp./Dauer (°C/h) | $\text{R}_n\text{C}_6\text{H}_{5-n}\text{BJ}_2$ | | | |
|---|-----------------------|---|--------------|-------------------------|----------------|
| | | R | Ausb. (%) | Sdp. (°C/mm) | Schmp. (°C) |
| 2,3,5,6-Tetramethyl ⁶ | 150/12 | 2,3,5,6-Tetramethyl | 74 | 90–110/0.1 (Sublim.) | 144–146 |
| 2,4,6-Trimethyl ⁶ | 140/12 | 2,4,6-Trimethyl | 50 | 90–92/0.1 | |
| 3,5-Dimethyl ⁷ | 130/16 | 3,5-Dimethyl | 98 | 87–90/0.5 | 64–65 |
| 2,6-Dimethyl ⁸ | 130/8 | 3,5-Dimethyl | 72 | 79–82/0.1 | 62–65 |
| 2,4-Dimethyl ¹⁰ | 110/3 | 3,5-Dimethyl | 70 | 80–83/0.1 | 64–66 |
| 3,6-Dimethyl ⁹ | 130/9 | 3,6-Dimethyl | 54 | 67–70/0.1 | |
| 2-Chlor ¹⁰ | 175/18 | 2-, 3- u. 4-Isomere | 56 | 74–77/0.1 | |
| 3-Chlor ¹⁰ | 140/16 | 3-Chlor | 59 | 80–83/0.1 | 34–36 |
| 4-Chlor ¹⁰ | 150/19 | 4-Chlor | 90 | 83–86/0.1 | 49–52 |
| 4-Fluor ¹¹ | 80/16 | 4-Fluor | 86 | 65–67/0.1 | |
| 2-Phenyl ¹² | 120/22 | 2-Phenyl(?) | 55 | 131–132/0.1 | 50–53 |
|  | 80/6 |  | 50 | | 96–99 |

EIGENSCHAFTEN DER ARYLDIJODBORANE

Die Reaktivität der in Tabelle 1 aufgeführten Dijodborane gegenüber kleinen Reaktionspartnern wird durch die *o*-Substituenten nicht wesentlich beeinträchtigt, da Hydrolyse, Alkoholyse und Adduktbildung rasch eintreten. Ebenso lassen sich Redox-Reaktionen mit Dialkyldisulfanen unter Bildung von Jod und $\text{Ar-B}(\text{SR})_2$ durchführen:



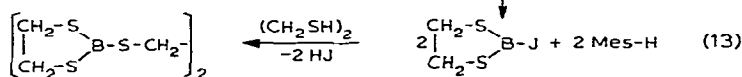
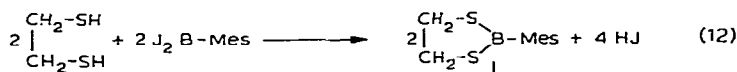
Dagegen macht sich bei der Umsetzung von Dijodmesitylboran mit dem grossen Schwefelmolekül eine so starke Abnahme der Redox-Aktivität bemerkbar, dass die Bildung des Trithiadiborolan-Systems nach



nicht mehr erfolgt, obwohl die Reaktion bei $\text{Ar} = \text{Phenyl}^1$ oder Tolyll schon unter milden Reaktionsbedingungen abläuft. Als Grund für das Ausbleiben der Jodbildung nehmen wir die sterische Abschirmung des p_z -Orbitals am Bor durch die *o*-ständigen Methylgruppen an, die durch das Herausdrehen der voluminösen Dijodboranylgruppe aus der Ebene des Ringes hervorgerufen wird.

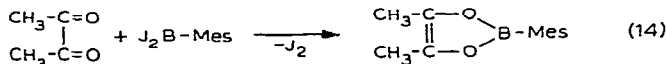
Wie oben erwähnt, erfolgt die Hydrolyse und Alkoholyse der Aryldijodborane zu den entsprechenden Boronsäuren und Alkoxiboranen ohne Schwierigkeiten.

Einen anderen Verlauf nimmt jedoch die Thiolyse mit Mercaptanen. Bei der Umsetzung von Dijodmesitylboran mit 1,2-Äthandithiol erhielten wir als Reaktionsprodukt 2,2'-Äthylendithiobis(1,3,2-dithiaborolan), das auch aus Äthandithiol und Diboran¹⁴ bzw. BJ₃ dargestellt werden kann. Die Entstehung der Verbindung lässt sich durch folgenden Reaktionsablauf erklären:



Da Dijodmesitylboran gegenüber HJ bei Raumtemperatur stabil ist, muss die Spaltung der B-C-Bindung im 2-Mesityl-1,3,2-dithiaborolan erfolgt sein. Die Darstellung dieser Verbindung bereitet keine Schwierigkeiten, wenn bei der Umsetzung nach Gl. (12) der gebildete Jodwasserstoff sofort mit einer Base (z.B. Triäthylamin) abgefangen wird.

Redox-Reaktionen nach Gl. (10) und (11) sind nicht nur auf Schwefelverbindungen beschränkt, sondern können auch zur Synthese von Selen- und Sauerstoff-Borverbindungen herangezogen werden. Als geeignete Oxidationsmittel erweisen sich Diselenane¹⁵ und elementares Selen¹⁶ bzw. Sauerstoff, α,β -Diketone¹⁷ und *o*-Chinone. Die Umsetzung von Dijodmesitylboran mit Diacetyl führt nach



zum 2-Mesityl-4,5-dimethyl-1,3,2-dioxaborol, das infolge von Nebenreaktionen nur in mässigen Ausbeuten anfällt. Diese Verbindung zeigt wie alle Borole eine ausgeprägte Oxidationsempfindlichkeit¹⁸ gegenüber Luftsauerstoff, wobei Diacetyl und Mesitylboroxin gebildet werden.

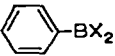

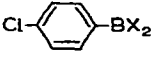
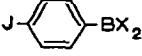
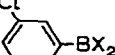
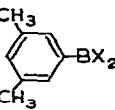
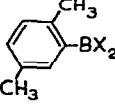
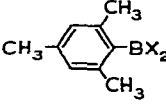
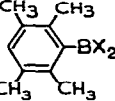
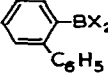
NMR-UNTERSUCHUNGEN

In Tabelle 2 sind die chemischen Verschiebungen der dargestellten Verbindungen aufgeführt, die sich direkt oder auf Umwegen zuordnen liessen. Als Beispiel hierfür sei die "indirekte" Zuordnung der NMR-Signale des Bis(methylthio)mesitylborans diskutiert. Da drei verschiedene Methylgruppen der Intensitäts-Verhältnisse 1/2/2 nur zwei Signale im Verhältnis 3/2 im Abstand von 11 Hz hervorrufen, ergeben sich zwei Zuordnungsmöglichkeiten: das Signal der *para*-ständigen CH₃-Gruppe überlagert sich mit dem der beiden *ortho*-Methylgruppen oder mit dem der CH₃S-Wasserstoffe. Dass die erste Möglichkeit die korrekte ist, lässt sich anhand der chem. Verschiebung für Bis(butylthio)mesitylboran und für 2-Mesityl-1,3,2-dithiaborolan beweisen, die ebenfalls nur ein Signal für die Methylgruppen des aromatischen Systems ergeben.

Die Signale des Bis(methylthio)durylborans wurden nur versuchsweise zugeordnet, da die Unterscheidung der *o*- und *m*-Methylgruppen des Durylrestes nicht möglich ist.

TABELLE 2

CHEMISCHE VERSCHIEBUNG^a VON ARYLBORANEN, Ar-BX₂

| Verbindung | Subst. X | $\delta[\text{H}(\text{Ar})]$ | | $\delta[\text{CH}_3(\text{Ar})]$ | | $\delta(\text{CH}_3\text{S})$ | $\delta(^{11}\text{B})^b$ |
|---|--|-------------------------------|--------------------|----------------------------------|------------|-------------------------------|---------------------------|
| | | <i>o</i> | <i>m/p</i> | <i>o</i> | <i>m/p</i> | | |
|  | J | -8.34 ^c | -7.57 ^d | | | | -48.2 |
| | CH ₃ S | -7.24 | -7.24 | | | -2.32 | -64.2 |
| | J ₂ ·S(CH ₃) ₂ | -7.94 | -7.40 ^d | | | -2.40 | +17.6 |
|  | J | -8.37 ^e | -7.60 ^e | | -2.55 | | -46.5 |
| | CH ₃ S | -7.40 ^f | -7.22 ^f | | -2.47 | -2.34 | |
| | J ₂ ·S(CH ₃) ₂ | -7.62 ^f | -7.08 ^f | | -2.46 | | |
|  | J | -8.37 ^e | -7.51 ^e | | | | -48.0 |
| | CH ₃ S | -7.39 | -7.39 | | | -2.27 | -64.8 |
|  | J | -8.17 ^g | -7.95 ^g | | | | |
| | CH ₃ S | -7.22 | -7.82 | | | -2.37 | -64.4 |
|  | J | -8.49 | -7.93 ^d | | | | |
| | CH ₃ S | -8.17 | -7.32 | | | | -49.0 |
| | | -7.52 | -7.20 ^d | | | -2.32 | -64.7 |
|  | J | -8.02 | -7.42 | | -2.57 | | |
| | CH ₃ S | -6.99 | -6.99 | | -2.38 | -2.28 | |
|  | J | -7.52 ^d | -7.22 ^d | -2.66 | -2.48 | | |
| | CH ₃ S | -6.98 ^d | -7.07 ^d | -2.36 | -2.33 | -2.17 | |
|  | J | | -6.85 | -2.40 | -2.47 | | -49.4 |
| | CH ₃ S | | -6.75 | -2.23 | -2.23 | -2.05 | -67.0 |
| | C ₄ H ₉ S | | -6.75 | -2.22 | -2.22 | | |
| | CH ₂ S | | -6.83 | -2.37 | -2.37 | | |
| | $\text{CH}_3\text{C}-\text{O}$ | | -6.85 | -2.48 | -2.35 | | |
|  | J | | -6.97 | -2.32 | -2.32 | | |
| | CH ₃ S | | -6.92 | -2.30 | -2.25 | -2.17 | |
|  | J | -8.59 | -7.25 ^d | | | | -48.5 |
| | CH ₃ S | -7.79 | -7.25 ^d | | | -2.20 | -64.9 |

^a In ppm gegen ext. TMS, ~10proz. CS₂-Lösg., Varian A 60. ^b In ppm gegen ext. BF₃·OEt₂ in CS₂-Lösg.^c Breites Dublett, *J* 7 Hz. ^d Multipllett. ^e *J*_{AB} 8 Hz. ^f *J*_{AB} 7 Hz. ^g *J*_{AB} 8.5 Hz.

Aus den chemischen Verschiebungen für die Jod- und CH₃S-Derivate lassen sich verschiedene Gesetzmässigkeiten ablesen, die einen qualitativen Einblick in die elektronische Wechselwirkung zwischen der Borylgruppe und dem Aromaten erlauben.

Es fällt auf, dass die Signale der zur BX₂-Gruppe *ortho*-ständigen Wasserstoffatome beim Übergang von X=J nach X=SCH₃ jeweils um etwa 1 ppm nach höherem Feld verschoben werden. Als Hauptursache für diese erhebliche Änderung der

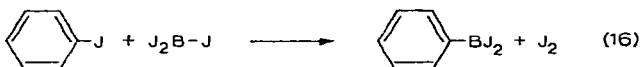
chemischen Verschiebung nehmen wir die Reduzierung der Lewis-Acidität des Bors durch die CH_3S -Gruppe an, die wiederum zur Folge hat, dass die π -Wechselwirkung zwischen Bor und aromatischem System zurückgedrängt wird.

Weiterhin kann der durch den Raum wirkende Anisotropie-Effekt des Jodatoms einen Einfluss auf die chemische Verschiebung der *o*-Wasserstoffe haben, dessen Betrag nur schwer abschätzbar ist. Durch Blockierung des p_z -Orbitals mit der Lewis-Base Dimethylsulfan¹⁹ lässt sich zwar die π -Wechselwirkung zwischen Bor und Kohlenstoff ausschalten, doch liegen dann völlig andere elektronische Verhältnisse (Bor als Träger einer negativen und Schwefel einer positiven Ladung) im betrachteten System vor, die zusätzlich die chemische Verschiebung der *o*-Wasserstoffe beeinflussen. Die gefundenen δ -Werte für die Addukte des Phenyl- und *p*-Tolyldijodborans sind deshalb kaum zu interpretieren.

Unter Vernachlässigung von Feldeffekten muss beim Übergang vom B-J zum B-SCH₃-Derivat die Änderung des elektrophilen Charakters des Bors für die starke Abschirmung der *o*-Wasserstoffe verantwortlich sein. Es ist nicht sehr wahrscheinlich, dass der beobachtete Effekt allein durch die induktive Wirkung des Schwefels infolge Polarisierung der σ -Bindung ($\overset{\ominus}{\text{B}}-\text{S}^{\ominus}$) hervorgerufen wird. Da Untersuchungen am Trithiadiborolan-, $(\text{RB})_2\text{S}_3$ ²⁰, und am Diboryldisulfan-System, $\text{R}_2\text{B}-\text{S}-\text{S}-\text{BR}_2$ ²¹, Hinweise auf ($p \rightarrow p$) π -Wechselwirkung der B-S-Bindung ergeben haben, erscheint uns das Auftreten der grossen $\Delta\delta$ -Werte als Folge der (B-S) π -Bindung erklärbar.

Bei *m*- und *p*-Wasserstoffatomen wirkt sich die Änderung der chemischen Verschiebung weniger stark aus. Sind beide *o*-Positionen durch Methylgruppen besetzt, dann ist für die Borylgruppe aus sterischen Gründen eine senkrechte Anordnung zur Ebene des Benzolringes und deshalb nur eine schwache Beeinflussung der Arylwasserstoffe zu erwarten. Die geringe Änderung der chemischen Verschiebung ($\Delta\delta \sim 0.1$ ppm) für die *m*-Mesitylwasserstoffe bei verschiedenen Substituenten am Bor bestätigt diese Vermutung.

Ein weiterer Hinweis auf die schwache elektronische Wirkung der nicht planar eingestellten BJ_2 -Gruppe auf den Aromaten ergibt sich aus der Tatsache, dass alle Methylgruppen im Dijoddurylboran die gleiche chemische Verschiebung besitzen. Die hier nur induktiv wirkende BJ_2 -Gruppe verhält sich wie der *p*-Wasserstoff. Chemisch lässt sich diese NMR-spektroskopisch gefundene Verwandtschaft zwischen H und BJ_2 durch folgende Umsetzungen untermauern:

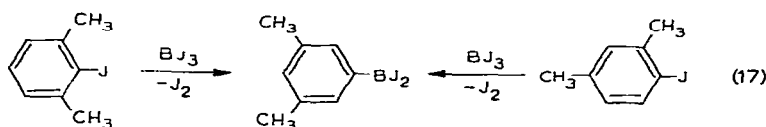


Die Änderung der chemischen Verschiebung von maximal 0.2 ppm für die CH_3 -Gruppen zeigt deutlich, wie wenig die Methylgruppe beeinflussbar ist. Ebenso lassen die CH_3S -Gruppen der sterisch nicht gehinderten Verbindungen nur eine geringe Änderung der chemischen Verschiebung in Abhängigkeit vom Arylrest erkennen. Bei den Mesityl-, Duryl- und 2,5-Xylyl-Verbindungen scheinen induktive Effekte der Arylreste am Bor eine höhere Abschirmung der CH_3S -Wasserstoffe zu bewirken.

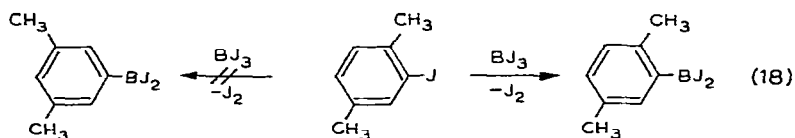
ISOMERISIERUNG DER ARYLDIJODBORANE

Bei der Umsetzung von *o*-substituierten Aryljodiden mit BJ_3 werden in einigen Fällen nicht die erwarteten, sondern die umgelagerten Dijodoborylaromaten erhalten. Wir haben dies erstmals beim Einsatz von *o*-Tolyljodid beobachtet und den Befund auf eine durch Friedel-Crafts-Katalyse (HJ/BJ_3) hervorgerufene Umlagerung zurückgeführt. In Analogie zu der Isomerisierung aromatischer Kohlenwasserstoffe durch HX/AlX_3 sowie von (Dihaloboryl)aromaten⁴ bei der Synthese aus $\text{ArH}/\text{BX}_3/\text{Al}$ wäre auch hier eine Wanderung des *o*-Substituenten zur BJ_2 -Gruppe denkbar, jedoch könnte die Reduzierung der sterischen Spannung und Hinderung im $\text{Ar}-\text{BJ}_2$ -Molekül ebensogut durch einen Platzwechsel der Borylgruppe erreicht werden.

Um zwischen diesen Alternativen entscheiden zu können, haben wir verschiedene *m*-Xylyljodide eingesetzt und dabei folgende Ergebnisse erhalten. Die Umsetzung von 1-Jod-3,5-dimethylbenzol mit BJ_3 bei 130° ergibt isomerenfreies 1-(Dijodoboryl)-3,5-dimethylbenzol. Diese Verbindung wird auch jeweils bei Verwendung von 1-Jod-2,6-dimethyl- und 1-Jod-2,4-dimethylbenzol als Ausgangsverbindung erhalten.



Wenn in beiden Fällen die Borylgruppe in der 1-Position verbleibt, müssen die Methylgruppen aus der 2,6- bzw. 2,4- in die 3,5-Stellung verschoben werden. Unter dieser Annahme sollte auch 1-Jod-2,5-dimethylbenzol rasch zum begünstigten 1-(Dijodoboryl)-3,5-dimethylbenzol reagieren, da nur eine Methylgruppe (aus der 2- in die 3-Position) zu wandern braucht. Obwohl diese Umsetzung unter ähnlichen Reaktionsbedingungen wie diejenigen nach Gl. (17) durchgeführt wurde, enthielt das isolierte Reaktionsprodukt mehr als 85% des nicht umgelagerten 1-(Dijodoboryl)-2,5-dimethylbenzols.



Dieses Ergebnis lässt sich nur so deuten, dass die Methylgruppe in 2-Stellung kaum zur Wanderung neigt, woraus gefolgert werden kann, dass in Gl. (17) der Borylrest die wandernde Gruppe darstellt.

Die Umsetzung nach Gl. (17) erfolgt auch bei 110° bzw. 90° . Dabei zeigt die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Kontrolle, dass die Redox-Reaktion bei tieferer Temperatur langsam, aber dennoch unter vollständiger Isomerisierung abläuft. Deshalb ist die Isolierung des Zwischenproduktes 1-(Dijodoboryl)-2,4-dimethylbenzol, für das $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Hinweise vorliegen, nicht möglich.

Im Gegensatz zum 1-Jod-2,4-dimethylbenzol, das sich infolge der *p*-ständigen Methylgruppe etwa um den Faktor 5 reaktiver als *o*-Tolyljodid erweist, reagiert 1-Jod-2-chlorbenzol erst oberhalb 170° zu einem destillativ nicht trennbaren Gemisch aus *o*-, *m*- und *p*-Isomeren. Der Beweis für das Vorliegen der Isomeren wurde ¹H-NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit den gezielt dargestellten *m*- und *p*-Isomeren erbracht.

Nicht geklärt ist bisher, ob bei der Umsetzung von 2-Jodbiphenyl mit BJ₃ eine Umlagerung eintritt, da ¹H-NMR-spektroskopisch nur ein breites Multiplett für neun Phenylprotonen erhalten wird, das keine Rückschlüsse auf die Position der Phenyl- zur Borylgruppe erlaubt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Feuchtigkeitsausschluss und unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Zur Darstellung der Aryldijodborane wurden die Aryljodide ohne Lösungsmittel mit BJ₃ erhitzt [Reaktionstemperatur (°C) und -dauer (Stdn.) sind in Tabelle 1 aufgeführt], das gebildete Jod absublimiert (bei < 80°/0.1 mm) und anschliessend das Reaktionsprodukt destilliert, sublimiert oder umkristallisiert.

Die Umsetzung zu den entsprechenden Mercaptoderivaten erfolgte jeweils in 20–50 ml CS₂. Die in Tabelle 1 aufgeführten Aryljodide sowie 1,4-Dijoddurol⁶, 1,2-Dijodbenzol²², 2,2'-Dijod-*p*-bitolyl²³ und BJ₃²⁴ konnten nach Literaturvorschrift dargestellt werden. Die Molekulargewichte wurden kryoskopisch in Benzol bestimmt; die Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

Dijod(2,3,5,6-tetramethylphenyl)boran, (CH₃)₄C₆HBJ₂

Aus 6.96 g Joddurol (26.8 mMol) und 10.5 g BJ₃ (26.9 mMol) wurden 7.85 g (74%) Dijod(duryl)boran als farblose Substanz erhalten, die sich am Licht infolge Jodbildung rötlich färbt. (Gef.: C, 31.7; H, 3.6; J, 63.3; Mol.-Gew., 392. C₁₀H₁₃BJ₂ ber.: C, 30.2; H, 3.27; J, 63.8%; Mol.-Gew., 397.6.)

Bis(methylthio)(2,3,5,6-tetramethylphenyl)boran, (CH₃)₄C₆HB(SCH₃)₂

Ausgehend von 9.8 g Joddurol (37.8 mMol) und 15.6 g BJ₃ (40.0 mMol) wurde Dijod(duryl)boran dargestellt, nach Absublimieren des Jods in CS₂ gelöst und mit 3.6 ml Dimethyldisulfan (38.5 mMol) unter Wasserkühlung versetzt. Nach Entfernen des Jods wurden 3.6 g (40% bez. auf Joddurol) gelbliches Destillat erhalten, das später auskristallisiert. (Gef.: C, 60.0; H, 7.5; S, 26.3; Mol.-Gew., 230. C₁₂H₁₉BS₂ ber.: C, 60.6; H, 8.0; S, 26.9%; Mol.-Gew., 237.8.)

Dijod(2,4,6-trimethylphenyl)boran, (CH₃)₃C₆H₂BJ₂

7.4 g Jodmesitylen (30.0 mMol) und 12.5 g BJ₃ (32.0 mMol) ergaben 5.7 g (50%) farbloses Dijod(mesityl)boran, das beim Stehen langsam rötlich wurde. (Gef.: C, 27.8; H, 2.82; J, 66.7; Mol.-Gew., 380. C₉H₁₁BJ₂ ber.: C, 28.2; H, 2.87; J, 66.2%; Mol.-Gew., 383.6.)

Bis(methylthio)(2,4,6-trimethylphenyl)boran, (CH₃)₃C₆H₂B(SCH₃)₂

Zu 5.5 g Dijod(mesityl)boran (14.3 mMol) in 20 ml CS₂ wurden 1.5 ml Di-

methylsulfan (16 mMol) unter Wasserkühlung getropft. Die Destillation bei 88–90°/0.1 mm ergab 2.7 g (84%) farbloses Produkt. (Gef.: C, 58.7; H, 7.48; S, 29.2; Mol.-Gew., 210. C₁₁H₁₇BS₂ ber.: C, 59.0; H, 7.6; S, 28.8%; Mol.-Gew., 223.8.)

Bis(butylthio)(2,4,6-trimethylphenyl)boran, (CH₃)₃C₆H₂B(SC₄H₉)₂

Aus 0.8 g Dijod(mesityl)boran (2.1 mMol) und 0.38 g Di-n-Butylsulfan (2.1 mMol) wurden 0.6 g (91%) bräunliches Destillat (Sdp. 116–120/0.1 mm) erhalten, das bei –2.22 ppm ein Signal für drei CH₃-Gruppen aufwies.

Umsetzung von Dijod(mesityl)boran mit Schwefel

7.67 g Dijod(mesityl)boran (20 mMol) und 0.96 g Schwefel (30 mMol) wurden 10 Stdn. auf 90° erhitzt, wobei sich nur wenig Jod bildete. Die Ausgangsprodukte konnten nahezu quantitativ zurückgewonnen werden. Der gleiche Ansatz wurde zwei Tage in Benzol unter Rückfluss erhitzt, doch liess sich auch in diesem Falle keine Umsetzung feststellen. Höhere Temperaturen (120°/3 Stdn.; 140°/20 Stdn.) führten zur Bildung dunkelroter, zähflüssiger bzw. polymerer Produkte, deren Struktur nicht aufgeklärt werden konnte.

2-Mesityl-1,3,2-dithiaborolan, (CH₃)₃C₆H₂B(SCH₂)₂

3.75 g Dijod(mesityl)boran (10.0 mMol) in 15 ml Hexan und 0.94 g Äthandithiol (10.0 mMol)/2.84 ml Triäthylamin (20.2 mMol) in 15 ml Hexan wurden gleichzeitig unter Eiskühlung zu 20 ml Hexan getropft. Nach 3 Stn. wurde von Et₃N·HJ abfiltriert, etwas Hexan abgezogen und die gelbliche Lösung zur Kristallisation im Eisschrank aufbewahrt, worauf 1.1 g (50%) hellgelbe, nadelförmige Kristalle (Schmp. 69–71.5°) anfielen. (Gef.: C, 59.6; H, 6.97. C₁₁H₁₅BS₂ ber.: C, 59.5; H, 6.7%.)

Ohne Zusatz von Triäthylamin führt die Umsetzung unter Spaltung der B–C-Bindung zum Mesitylen (NMR-spektroskopisch nachgewiesen) und 2,2'-Äthylen-dithiobis(1,3,2-dithiaborolan). Diese Verbindung konnte, ausgehend von 7.8 g BJ₃ (20.0 mMol) und 2.8 g 1,2-Äthandithiol (30.0 mMol), in nahezu quantitativer Ausbeute (2.9 g, 97.5%) erhalten werden (Sdp. 220–225°/0.1 mm, Schmp. 89–92°). (Gef.: C, 24.7; H, 4.3; S, 64.7. C₆H₁₂B₂S₆ ber.: C, 24.2; H, 4.04; S, 64.5%.)

2-Mesityl-4,5-dimethyl-1,3,2-dioxaborol. (CH₃)₃C₆H₂B[OC(CH₃)=]₂

3.75 g Dijod(mesityl)boran (10.0 mMol) in 10 ml C₆H₆ und 0.86 g Diacetyl (10.0 mMol) in 10 ml C₆H₆ wurden langsam unter Eiskühlung in 20 ml C₆H₆ getropft, wobei sich Jod bildete. Nach Entfernen des Jods mit Quecksilber wurde das Reaktionsprodukt im Vakuum bei 80° als gelblicher Feststoff sublimiert, der sich an der Luft rasch braun verfärbte. Ausb. 0.5 g (23%), Schmp: 90.5–92° (aus wenig CS₂). (Gef.: C, 69.8; H, 7.86; Mol.-Gew., 200. C₁₃H₁₇BO₂ ber.: C, 72.2; H, 7.90%; Mol.-Gew., 215.8.)

Dijod(3,5-dimethylphenyl)boran, (CH₃)₂C₆H₃BJ₂

(a). Aus 4.64 g 1-Jod-3,5-dimethylbenzol (20.0 mMol) und 8.1 g BJ₃ (20.7 mMol) wurden 7.3 g (98%) isomerenfreies Produkt erhalten (Sdp. 87–90°/0.5 mm, Schmp. 64–65°).

(b). 4.64 g 1-Jod-2,4-dimethylbenzol²⁵ (20.0 mMol) und 8 g BJ₃ (20.4 mMol) wurden 14 Stdn. bei 130° erhitzt, danach das Jod bei 45°/0.1 mm absublimiert und der

Rückstand bei 80–83°/0.1 mm destilliert. Ausb. 5.2 g (70%), Schmp. 64–66°. Analoge Umsetzungen bei 110° bzw. 90° waren laut NMR-spektroskopischer Kontrolle nach 3 bzw. 5 Std. beendet. Neben dem Signal der CH₃-Gruppen für 1-(Dijodoboryl)-3,5-dimethylbenzol bei δ –2.57 wurden noch das Signal für *m*-Xylol bei –2.45 und (wahrscheinlich) für 1-(Dijodoboryl)-2,4-dimethylbenzol bei –2.67 ppm (*o*-CH₃) gefunden.

(c). Die Umsetzung von 4.64 g 1-Jod-2,6-dimethylbenzol (20.0 mMol) mit 8.0 g BJ₃ (20.4 mMol) ergab 5.3 g (72%) Aryldijodboran (Sdp. 79–82°/0.1 mm, Schmp. 62–65°), das ¹H-NMR-spektroskopisch völlig identisch mit dem aus 1-Jod-3,5-dimethylbenzol dargestellten Produkt war. (Gef.: C, 25.5; H, 2.24; J, 68.4; Mol.-Gew., 358. C₈H₉BJ₂ ber.: C, 25.9; H, 2.43; J, 68.5%; Mol.-Gew., 369.6.)

Bis(methylthio)(3,5-dimethylphenyl)boran, (CH₃)₂C₆H₃B(SCH₃)₂

4.7 g Dijod(3,5-dimethylphenyl)boran (12.7 mMol) und 1.3 g Dimethyldisulfan (13.8 mMol) ergaben 2.6 g (97%) Destillat vom Sdp. 88–91°/1 mm. Die Verbindung zeigte im NMR-Spektrum nur ein Signal für CH₃ bei δ –2.38, ein Signal für CH₃S bei –2.28 und ebenfalls nur ein Signal für die aromatischen Wasserstoffe bei –6.99 ppm. (Gef.: C, 56.1; H, 6.88; S, 29.8; Mol.-Gew., 197. C₁₀H₁₅BS₂ ber.: C, 57.1; H, 7.13; S, 30.4%; Mol.-Gew., 209.8.)

Dijod(2,5-dimethylphenyl)boran, (CH₃)₂C₆H₃BJ₂

4.7 g 1-Jod-2,5-dimethylbenzol (20.0 mMol) und 8.0 g BJ₃ (20.4 mMol) wurden 9 Stdn. auf 130° erhitzt. Nach Entfernen des Jods wurde durch Destillation 4.0 g (54%) Reaktionsprodukt vom Sdp. 67–70° erhalten, das NMR-spektroskopisch 2 Multipletts bei δ –7.52 und –7.22 sowie zwei Singulets bei –2.66 und –2.48 ppm für zwei Methylgruppen aufwies. Unter der Annahme, dass die "Multipletts" für die aromatischen Wasserstoffe nicht allein von dem Dijod(2,5-dimethylphenyl)boran herrühren, müssten laut Integration etwa 15% Isomere vorliegen. Im Bereich der CH₃-Gruppen werden mehrere kleine Signale beobachtet. (Gef.: C, 26.0; H, 2.56; J, 68.1; Mol.-Gew., 358. C₈H₉BJ₂ ber.: C, 25.9; H, 2.43; J, 68.5%; Mol.-Gew., 369.6.)

Bis(methylthio)(2,5-dimethylphenyl)boran, (CH₃)₂C₆H₃B(SCH₃)₂

0.8 g Dijod(2,5-dimethylphenyl)boran (2.16 mMol) und 0.23 g Dimethyldisulfan (2.16 mMol) ergaben 0.33 g (73%) farblose Flüssigkeit vom Sdp. 142–145°/12 mm. Die Verbindung zeigte zwei breite Signale bei δ –7.07 (2H) und –6.98 ppm (1H) sowie drei Singulets bei –2.36, –2.33 und –2.17 ppm (2 CH₃S-Gruppen). (Gef.: C, 56.3; H, 6.84; S, 29.8; Mol.-Gew., 195. C₁₀H₁₅BS₂ ber.: C, 57.2; H, 7.15; S, 30.5%; Mol.-Gew., 209.8.)

Dijod(2-chlorphenyl)boran, ClC₆H₄BJ₂

4.8 g 1-Jod-2-chlorbenzol (20.0 mMol) und 8.3 g BJ₃ (21.2 mMol) ergaben bei 175–180° 4.2 g (56%) Dijod(chlorphenyl)boran, das sich NMR-spektroskopisch als Isomerengemisch erwies: Multipletts zwischen δ –8.57 und –8.10 bzw. –7.84 und –7.40, die nur teilweise mit den Signalen der *m*- und *p*-Isomeren übereinstimmen. (Gef.: C, 19.4; H, 1.14; J, 68.3; Mol.-Gew., 389. C₆H₄BClJ₂ ber.: C, 19.1; H, 1.06; J, 67.5%; Mol.-Gew., 376.1.)

Dijod(3-chlorphenyl)boran, ClC₆H₄BJ₂

Ausgehend von 4.77 g 1-Jod-3-chlorbenzol (20.0 mMol) und 8.0 g BJ₃ (20.4

mMol) wurden 4.4 g (59%) *m*-Produkt erhalten. (Gef.: C, 19.6; H, 1.13; J, 66.9%; Mol.-Gew., 366.)

Bis(methylthio)(3-chlorphenyl)boran, $C_6H_4B(SCH_3)_2$

Zu 3.4 g Dijod(3-chlorphenyl)boran (9.0 mMol) wurden 0.95 ml Dimethyldisulfan (10.7 mMol) unter Kühlung getropft. Nach Entfernen des Jods konnten 1.6 g (82%) Bis(methylthio)(3-chlorphenyl)boran isoliert werden. (Gef.: C, 43.7; H, 4.28; S, 29.1; Mol.-Gew., 203. $C_8H_{10}BClS_2$ ber.: C, 44.3; H, 4.62; S, 29.5%; Mol.-Gew., 216.3.)

Bis(methylthio)(chlorphenyl)boran, $C_6H_4B(SCH_3)_2$

3.5 g $C_6H_4BJ_2$ (Isomeregemisch, erhalten bei der Umsetzung von 1-Jod-2-chlorbenzol mit BJ_3 bei 170°) (9.3 mMol) und 0.9 ml Dimethyldisulfan ergaben 1.95 g (95%) Reaktionsprodukt, das NMR-spektroskopisch zwei Signale für SCH_3 bei $\delta -2.20$ und -2.27 , sowie ein Multiplett zwischen -7.51 und -7.14 ppm aufwies. (Gef.: C, 43.3; H, 4.38; S, 29.1%; Mol.-Gew., 207.)

Dijod(4-chlorphenyl)boran, $C_6H_4BJ_2$

Aus 4.77 g 1-Jod-4-chlorbenzol (20.0 mMol) und 8.1 g BJ_3 (20.7 mMol) wurden 6.8 g (90%) Aryldijodboran erhalten, das sich NMR-spektroskopisch als reines *p*-Produkt erwies. (Gef.: C, 20.0; H, 1.10; J, 66.7%; Mol.-Gew., 358.)

Bis(methylthio)(4-chlorphenyl)boran, $C_6H_4B(SCH_3)_2$

Zu 5.7 g Dijod(4-chlorphenyl)boran (15.0 mMol) wurden 1.6 ml Dimethyldisulfan addiert (18 mMol), worauf exotherme Jodbildung eintrat. Die Destillation nach Absublimieren des Jods ergab bei $78-81^\circ/0.1$ mm 3.1 g (95%) Reaktionsprodukt, das nur ein CH_3S - und ein H_{Ar} -Signal bei $\delta -2.27$ bzw. -7.39 ppm zeigte. (Gef.: C, 43.9; H, 4.37; S, 28.9%; Mol.-Gew., 207.)

Dijod(4-fluorphenyl)boran, $FC_6H_4BJ_2$

Die Redox-Reaktion zwischen 2.22 g 1-Jod-4-fluorbenzol (10.0 mMol) und 4 g BJ_3 (10.2 mMol) führte bei 80° zu 3.1 g (86%) Dijod(4-fluorphenyl)boran. Das AB-Spektrum der Substanz wird durch Kopplung mit dem Fluor noch einmal aufgespalten: J_{AB} 8.5 Hz, $J[F-H(3)]$ 8.5 Hz, $J[F-H(2)]$ 6 Hz; es ergibt sich deshalb ein Triplet mit dem Zentrum bei $\delta -7.24$ und ein Quartett mit den Signalen bei -8.62 , -8.52 , -8.47 und -8.37 ppm. (Gef.: C, 19.8; H, 1.44; J, 70.1; Mol.-Gew., 337. $C_6H_4BFJ_2$ ber.: C, 20.0; H, 1.11; J, 70.6%; Mol.-Gew., 359.6.)

Dijod(2-biphenyl)boran, $C_{12}H_{11}BJ_2$

Ausgehend von 5.6 g 2-Jodbiphenyl (20.0 mMol) und 8.0 g BJ_3 (20.4 mMol) wurden nach Absublimieren des Jods 0.5 g Biphenyl und bei $131-132^\circ/0.1$ mm 4.6 g (55%) orange-gelbe Flüssigkeit erhalten, die in der Vorlage kristallisiert. (Gef.: C, 35.1; H, 2.26; J, 59.9; Mol.-Gew., 395. $C_{12}H_{11}BJ_2$ ber.: C, 34.5; H, 2.15; J, 60.5%; Mol.-Gew., 417.6.) Das NMR-Spektrum weist zwischen $\delta -8.59$ und -7.25 ppm zwei benachbarte Multipletts auf, die keine Auskunft über die Position der Phenylgruppe geben.

Bis(methylthio)(2-biphenyl)boran, $C_{12}H_{11}B(SCH_3)_2$

Zu 6.2 g Dijod(2-biphenyl)boran (14.8 mMol) wurden 1.5 ml (1.59 g, 17 mMol) Dimethyldisulfan getropft und das Reaktionsprodukt (3.4 g, 90%) bei 140–143°/0.1 mm destilliert. Die Substanz (Schmp. 57–59°) ergibt ein Singulett bei δ –2.20 und ein Multiplett zwischen –7.79 und –7.25 ppm im 1H -NMR-Spektrum. (Gef.: C, 64.6; H, 4.1; S, 24.3; Mol.-Gew., 241. $C_{14}H_{17}BS_2$ ber.: C, 65.2; H, 4.26; S, 24.8%; Mol.-Gew., 257.8.)

3-(Dijodoboryl)dibenzofuran, $C_6H_4OC_6H_3BJ_2$

6.8 g 3-Joddibenzofuran (23.1 mMol) und 10.0 g BJ_3 (26.4 mMol) wurden 6 Stdn. auf 80° erhitzt und danach bei 70°/0.1 mm Jod absublimiert. Bei 100–110°/0.1 mm gingen 0.8 g Dibenzofuran über (entstanden durch Einwirkung von HJ auf 3-Joddibenzofuran). Der Rückstand liess sich aus CS_2 /Hexan umkristallisieren, Ausb. 5.0 g (50%), Schmp. 96–99°. (Gef.: C, 32.9; H, 1.6; J, 58.1; Mol.-Gew., 452. $C_{12}H_7BJ_2O$ ber.: C, 33.4; H, 1.62; J, 58.7%; Mol.-Gew., 431.6.) Das NMR-Spektrum zeigt ein Multiplett zwischen δ –8.91 und –7.08 ppm.

3-[Bis(methylthio)boryl]dibenzofuran, $C_6H_4OC_6H_3B(SCH_3)_2$

4.5 g 3-(Dijodoboryl)dibenzofuran (10.4 mMol) in 40 ml CS_2 wurden mit 1.06 g Dimethyldisulfan (11.3 mMol) versetzt, Jod absublimiert und das Reaktionsprodukt (2.0 g, 71%) bei 158–161°/0.1 mm als ölige farblose Flüssigkeit destilliert. (Gef.: C, 59.9; H, 4.5; S, 22.8; Mol.-Gew., 290. $C_{14}H_{13}BOS_2$ ber.: C, 61.8; H, 4.78; S, 23.5%; Mol.-Gew., 271.8.) Im 1H -NMR-Spektrum erscheint das CH_3S -Signal bei δ –2.22 und das Arylmultiplett zwischen –8.0 und –7.0 ppm. $\delta^{11}B$ –65.9 ppm.

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. Herrn Prof. Dr. H. Nöth, Universität München, danken wir für die Aufnahme der ^{11}B -Spektren.

LITERATUR

- 1 M. SCHMIDT, W. SIEBERT UND F. R. RITTIG, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 281.
- 2 W. SIEBERT, F. R. RITTIG UND M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 305.
- 3 W. SIEBERT, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 2308.
- 4 E. L. MUETTERTIES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4165; E. L. MUETTERTIES UND F. N. TEBBE, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 2663.
- 5 W. SIEBERT UND K.-J. SCHAPER, unveröff. Ergebnisse.
- 6 L. J. ANDREWS UND R. M. KEEFER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1956) 5624.
- 7 C. WILLGERODT UND F. SCHMIERER, *Ber.*, 38 (1905) 1475.
- 8 T. L. JACOBS, R. REED UND E. PACORSKA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73 (1951) 4507.
- 9 A. KLAGES UND C. LIECKE, *J. Prakt. Chem.*, 61 (1900) 325.
- 10 A. KLAGES UND C. LIECKE, *J. Prakt. Chem.*, 61 (1900) 321.
- 11 O. WALLACH UND F. HEUSLER, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 243 (1888) 223, 227.
- 12 J. COLLETTE, D. MCGREER, R. CRAWFORD, F. CHUBB UND R. B. SANDIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1956) 3819.
- 13 H. GILMAN, E. W. SMITH UND H. J. OATFIELD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56 (1934) 1412.
- 14 B. Z. EGAN, S. G. SHORE UND J. E. BONNELL, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1024.

- 15 W. SIEBERT UND A. OSPICI, unveröffent. Ergebnisse.
- 16 M. SCHMIDT, W. SIEBERT UND E. GAST, *Z. Naturforsch. B*, 22 (1967) 557.
- 17 W. SIEBERT, F. R. RITTIG UND M. SCHMIDT, in Vorbereitung.
- 18 G. SMOLINSKY, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 4915.
- 19 M. SCHMIDT UND F. R. RITTIG, in Vorbereitung.
- 20 M. SCHMIDT UND W. SIEBERT, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 2752.
- 21 W. SIEBERT, E. GAST UND M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) 329.
- 22 A. BAEYER, *Ber.*, 38 (1905) 2760.
- 23 D. HELLWINKEL, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 3665.
- 24 T. RENNER, *Angew. Chem.*, 69 (1957) 478.
- 25 H. HAMMERICH, *Ber.*, 23 (1890) 1634.

J. Organometal. Chem., 25 (1970) 315–328