

## 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

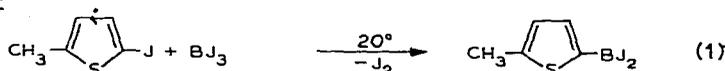
The redox reactions between *o*-, *m*- and *p*-substituted aryl iodides and triiodoborane lead to the formation of aryldiiodoboranes, of which the *o*-compounds, in some cases, undergo rearrangement. Despite steric hindrance, the iodoboranes react with various nucleophiles as is shown by the redox reaction with dialkyl disulfanes which yields the corresponding thioboranes,  $\text{Aryl-B}(\text{SR})_2$ , and elemental iodine.  $^1\text{H}$  NMR spectroscopic results indicate  $\pi$ -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,  $\text{Aryl-B}(\text{SR})_2$ , und elementarem Jod gezeigt wird.  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Befunde deuten auf  $\pi$ -Wechselwirkung im B-S-Bindungssystem hin.

### DARSTELLUNG

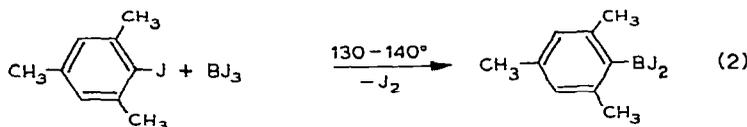
Aus den bisherigen Untersuchungen zur Synthese dieser Verbindungen geht hervor, dass Phenyl<sup>1</sup>-, *m*- und *p*-Tolyl<sup>2</sup>- sowie 2-Thienyldijodborane<sup>3</sup> ohne Schwierigkeiten darstellbar sind. Die Redox-Reaktion setzt bei homocyclischen Aryljodiden oberhalb 60° ein, während Jodthiophene schon bei Raumtemperatur mit  $\text{BJ}_3$  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

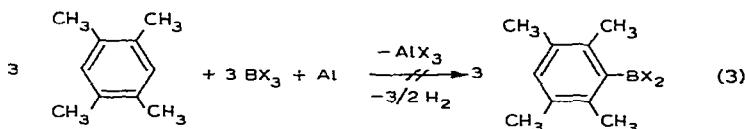
\* Für X. Mitteilung siehe Ref. 2.

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:

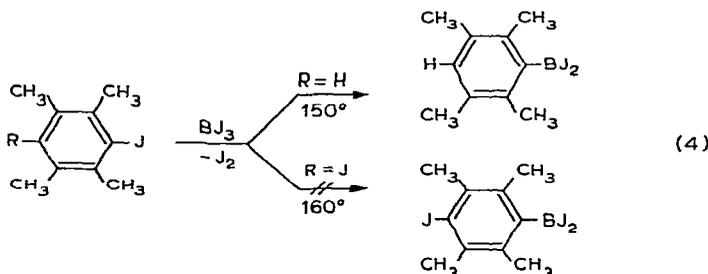


Trotz der sterischen Hinderung durch die *o*-ständigen Methylgruppen kann das planare  $\text{BJ}_3$ -Molekül das  $\text{C}_1$ -Atom elektrophil angreifen und die Abspaltung von elementarem Jod unter Knüpfung der B–C-Bindung erzwingen. Auch das sterisch noch anspruchsvollere Joddurol reagiert bei 150° mit  $\text{BJ}_3$  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 führt<sup>4</sup>. Auch bei erhöhter Temperatur (140°) tritt mit Durol keine Reaktion ein, während Mesitylen 1-(Dichloroboryl)-2,5-dimethylbenzol ergibt.



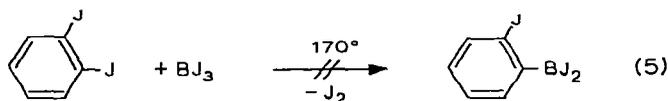
Im 1,4-Dijoddurol ist die sterische Hinderung und elektronische Desaktivierung durch das zweite Jodatome so gross, dass keine Jodbildung mit  $\text{BJ}_3$  bis 160° eintritt, während bei höheren Temperaturen HJ-Abspaltung beobachtet wird, die auf den Angriff des  $\text{BJ}_3$  an der Methylgruppe hindeutet.



1-Jod-2,6-dimethylbenzol setzt sich mit  $\text{BJ}_3$  ebenso rasch wie Jodmesitylen um, wobei jedoch 1-(Dijodoboryl)-3,5-dimethylbenzol in 72 proz. Ausbeute entsteht. Diese Isomerisierung wird weiter unten ausführlich diskutiert.

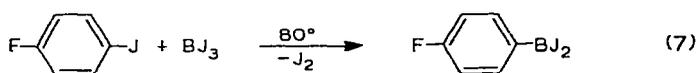
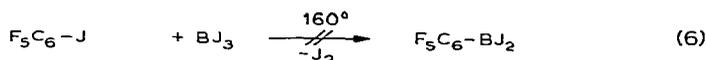
Obwohl die *o*-ständigen Methylgruppen einerseits infolge ihrer Grösse eine beachtliche Behinderung für das angreifende  $\text{BJ}_3$ -Molekül darstellen, begünstigen sie andererseits durch ihren induktiven Donator-Effekt den Reaktionsablauf. Ein indirekter Beweis hierfür ergibt sich aus der Tatsache, dass *o*-Dijodbenzol—Jod

entspricht in der Grösse etwa der  $\text{CH}_3$ -Gruppe—auch bei  $160\text{--}170^\circ$  keine Redox-Reaktion mit  $\text{BJ}_3$  eingeht. Dagegen setzen sich 1,3- und 1,4-Dijodbenzol sowohl zur mono- als auch zur diborylierten Stufe um<sup>5</sup>.



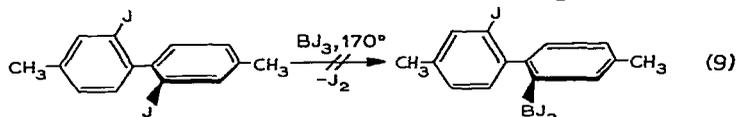
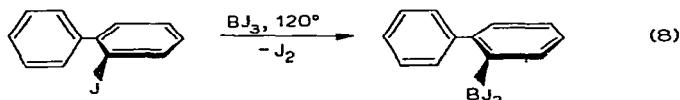
Wird im *o*-Dijodbenzol ein Jod- durch das kleinere Chloratom substituiert, dann erfolgt mit  $\text{BJ}_3$  bei  $170^\circ$  Umsetzung zu einem Isomerenmisch der Zusammensetzung  $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{BJ}_2$ . Wir führen die hierbei beobachtete Desaktivierung der C-J-Bindung auf die induktive 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  $\text{BJ}_3$  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  $\text{BJ}_3$  zeigt.

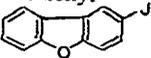
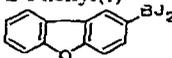
Für *o*-Phenyl-substituierte Jodbenzole sind wegen der möglichen Rotationsbehinderung um die C-C-Achse Besonderheiten zu erwarten. Der elektrophile Angriff des planaren  $\text{BJ}_3$  am  $\text{C}_J$ -Atom kann nur dann erfolgen, wenn der benachbarte Ring in die Ebene des Jodarylringes gedreht ist. Beim 2-Jodbiphenyl wird die Aktivierungsenergie für die Einebnung der Ringe schon bei  $120^\circ$  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.

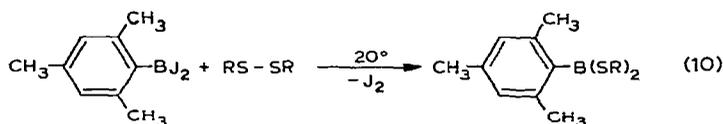
TABELLE 1

UMSETZUNG VON ARYLJODIDEN MIT  $\text{BJ}_3$ 

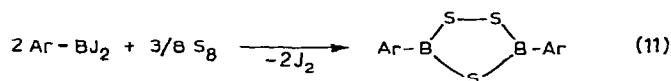
R in $\text{R}_n\text{C}_6\text{H}_{5-n}\text{J}$	Temp./Dauer (°C/h)	$\text{R}_n\text{C}_6\text{H}_{5-n}\text{BJ}_2$			
		R	Ausb. (%)	Sdp. (°C/mm)	Schmp. (°C)
2,3,5,6-Tetramethyl <sup>6</sup>	150/12	2,3,5,6-Tetramethyl	74	90–110/0.1 (Sublim.)	144–146
2,4,6-Trimethyl <sup>6</sup>	140/12	2,4,6-Trimethyl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



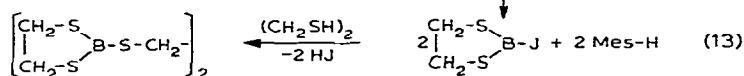
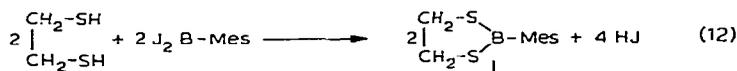
Dagegen macht sich bei der Umsetzung von Dijodmesitylboran mit dem grossen Schwefelmolekül eine so starke Abnahme der Redox-Aktivität bemerkbar, dass die Bildung des Trithiadiborolan-Systems nach



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.

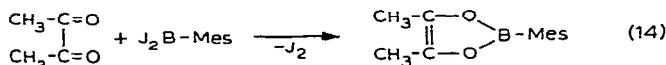
Wie oben erwähnt, erfolgt die Hydrolyse und Alkoholyse der Aryldijodborane zu den entsprechenden Boronsäuren und Alkoxiboranen ohne Schwierigkeiten.

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 Diboran<sup>14</sup> bzw. BJ<sub>3</sub> 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 Diselenane<sup>15</sup> und elementares Selen<sup>16</sup> bzw. Sauerstoff,  $\alpha,\beta$ -Diketone<sup>17</sup> 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 Oxidationsempfindlichkeit<sup>18</sup> gegenüber Luftsauerstoff, wobei Diacetyl und Mesitylboroxin gebildet werden.

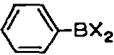
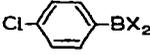
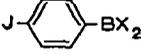
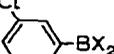
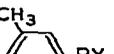
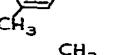
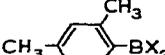
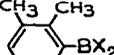
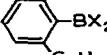
#### NMR-UNTERSUCHUNGEN

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 CH<sub>3</sub>-Gruppe überlagert sich mit dem der beiden *ortho*-Methylgruppen oder mit dem der CH<sub>3</sub>S-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<sup>a</sup> VON ARYLBORANEN, Ar-BX<sub>2</sub>

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 <sup>c</sup>	-7.57 <sup>d</sup>				-48.2
	CH <sub>3</sub> S	-7.24	-7.24			-2.32	-64.2
	J <sub>2</sub> ·S(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-7.94	-7.40 <sup>d</sup>			-2.40	+17.6
	J	-8.37 <sup>e</sup>	-7.60 <sup>e</sup>		-2.55		-46.5
	CH <sub>3</sub> S	-7.40 <sup>f</sup>	-7.22 <sup>f</sup>		-2.47	-2.34	
	J <sub>2</sub> ·S(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-7.62 <sup>f</sup>	-7.08 <sup>f</sup>		-2.46		
	J	-8.37 <sup>e</sup>	-7.51 <sup>e</sup>				-48.0
	CH <sub>3</sub> S	-7.39	-7.39			-2.27	-64.8
	J	-8.17 <sup>g</sup>	-7.95 <sup>g</sup>				
	CH <sub>3</sub> S	-7.22	-7.82			-2.37	-64.4
	J	-8.49	-7.93 <sup>d</sup>				-49.0
	CH <sub>3</sub> S	-8.17	-7.32				-64.7
		-7.52	-7.20 <sup>d</sup>			-2.32	
	J	-8.02	-7.42		-2.57		
	CH <sub>3</sub> S	-6.99	-6.99		-2.38	-2.28	
	J	-7.52 <sup>d</sup>	-7.22 <sup>d</sup>	-2.66	-2.48		
	CH <sub>3</sub> S	-6.98 <sup>d</sup>	-7.07 <sup>d</sup>	-2.36	-2.33	-2.17	
	J		-6.85	-2.40	-2.47		-49.4
	CH <sub>3</sub> S		-6.75	-2.23	-2.23	-2.05	-67.0
	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> S		-6.75	-2.22	-2.22		
	CH <sub>2</sub> 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 <sub>3</sub> S		-6.92	-2.30	-2.25	-2.17	
	J	-8.59	-7.25 <sup>d</sup>				-48.5
	CH <sub>3</sub> S	-7.79	-7.25 <sup>d</sup>			-2.20	-64.9

<sup>a</sup> In ppm gegen ext. TMS, ~10proz. CS<sub>2</sub>-Lösg., Varian A 60. <sup>b</sup> In ppm gegen ext. BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> in CS<sub>2</sub>-Lösg.<sup>c</sup> Breites Dublett, *J* 7 Hz. <sup>d</sup> Multipllett. <sup>e</sup> *J*<sub>AB</sub> 8 Hz. <sup>f</sup> *J*<sub>AB</sub> 7 Hz. <sup>g</sup> *J*<sub>AB</sub> 8.5 Hz.

Aus den chemischen Verschiebungen für die Jod- und CH<sub>3</sub>S-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 BX<sub>2</sub>-Gruppe *ortho*-ständigen Wasserstoffatome beim Übergang von X=J nach X=SCH<sub>3</sub> 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  $\text{CH}_3\text{S}$ -Gruppe an, die wiederum zur Folge hat, dass die  $\pi$ -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 Dimethylsulfan<sup>19</sup> lässt sich zwar die  $\pi$ -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  $\delta$ -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-SCH<sub>3</sub>-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  $\sigma$ -Bindung ( $\overset{\ominus}{\text{B}}-\text{S}^{\ominus}$ ) hervorgerufen wird. Da Untersuchungen am Trithiadiborolan-,  $(\text{RB})_2\text{S}_3$ <sup>20</sup>, und am Diboryldisulfan-System,  $\text{R}_2\text{B}-\text{S}-\text{S}-\text{BR}_2$ <sup>21</sup>, Hinweise auf ( $p \rightarrow p$ ) $\pi$ -Wechselwirkung der B-S-Bindung ergeben haben, erscheint uns das Auftreten der grossen  $\Delta\delta$ -Werte als Folge der (B-S) $\pi$ -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  $\text{BJ}_2$ -Gruppe auf den Aromaten ergibt sich aus der Tatsache, dass alle Methylgruppen im Dijoddurylboran die gleiche chemische Verschiebung besitzen. Die hier nur induktiv wirkende  $\text{BJ}_2$ -Gruppe verhält sich wie der *p*-Wasserstoff. Chemisch lässt sich diese NMR-spektroskopisch gefundene Verwandtschaft zwischen H und  $\text{BJ}_2$  durch folgende Umsetzungen untermauern:

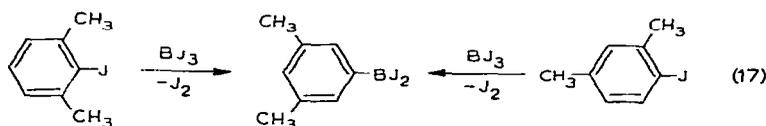


Die Änderung der chemischen Verschiebung von maximal 0.2 ppm für die  $\text{CH}_3$ -Gruppen zeigt deutlich, wie wenig die Methylgruppe beeinflussbar ist. Ebenso lassen die  $\text{CH}_3\text{S}$ -Gruppen der sterisch nicht gehinderten Verbindungen nur eine geringe Änderung der chemischen Verschiebung 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  $\text{CH}_3\text{S}$ -Wasserstoffe zu bewirken.

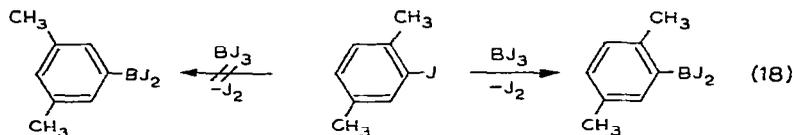
## ISOMERISIERUNG DER ARYLDIJODBORANE

Bei der Umsetzung von *o*-substituierten Aryljodiden mit  $\text{BJ}_3$  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 ( $\text{HJ}/\text{BJ}_3$ ) hervorgerufene Umlagerung zurückgeführt. In Analogie zu der Isomerisierung aromatischer Kohlenwasserstoffe durch  $\text{HX}/\text{AlX}_3$  sowie von (Dihaloboryl)aromaten<sup>4</sup> bei der Synthese aus  $\text{ArH}/\text{BX}_3/\text{Al}$  wäre auch hier eine Wanderung des *o*-Substituenten zur  $\text{BJ}_2$ -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  $\text{BJ}_3$  bei  $130^\circ$  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  $110^\circ$  bzw.  $90^\circ$ . 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 <sup>1</sup>H-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 BJ<sub>3</sub> eine Umlagerung eintritt, da <sup>1</sup>H-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 BJ<sub>3</sub> 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 CS<sub>2</sub>. Die in Tabelle 1 aufgeführten Aryljodide sowie 1,4-Dijoddurol<sup>6</sup>, 1,2-Dijodbenzol<sup>22</sup>, 2,2'-Dijod-*p*-bitolyl<sup>23</sup> und BJ<sub>3</sub><sup>24</sup> 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*, (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>C<sub>6</sub>HBJ<sub>2</sub>

Aus 6.96 g Joddurol (26.8 mMol) und 10.5 g BJ<sub>3</sub> (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. C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>BJ<sub>2</sub> ber.: C, 30.2; H, 3.27; J, 63.8%; Mol.-Gew., 397.6.)

#### *Bis(methylthio)(2,3,5,6-tetramethylphenyl)boran*, (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>C<sub>6</sub>HB(SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Ausgehend von 9.8 g Joddurol (37.8 mMol) und 15.6 g BJ<sub>3</sub> (40.0 mMol) wurde Dijod(duryl)boran dargestellt, nach Absublimieren des Jods in CS<sub>2</sub> 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. C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>BS<sub>2</sub> ber.: C, 60.6; H, 8.0; S, 26.9%; Mol.-Gew., 237.8.)

#### *Dijod(2,4,6-trimethylphenyl)boran*, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>BJ<sub>2</sub>

7.4 g Jodmesitylen (30.0 mMol) und 12.5 g BJ<sub>3</sub> (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. C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>BJ<sub>2</sub> ber.: C, 28.2; H, 2.87; J, 66.2%; Mol.-Gew., 383.6.)

#### *Bis(methylthio)(2,4,6-trimethylphenyl)boran*, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>B(SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Zu 5.5 g Dijod(mesityl)boran (14.3 mMol) in 20 ml CS<sub>2</sub> 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.  $C_{11}H_{17}BS_2$  ber.: C, 59.0; H, 7.6; S, 28.8%; Mol.-Gew., 223.8.)

*Bis(butylthio)(2,4,6-trimethylphenyl)boran*,  $(CH_3)_3C_6H_2B(SC_4H_9)_2$

Aus 0.8 g Dijod(mesityl)boran (2.1 mMol) und 0.38 g Di-n-Butyldisulfan (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  $CH_3$ -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*,  $(CH_3)_3C_6H_2B(SCH_2-)_2$

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  $Et_3N \cdot HJ$  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.  $C_{11}H_{15}BS_2$  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'-Äthylendithiobis(1,3,2-dithiaborolan). Diese Verbindung konnte, ausgehend von 7.8 g  $BJ_3$  (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.  $C_6H_{12}B_2S_6$  ber.: C, 24.2; H, 4.04; S, 64.5%.)

*2-Mesityl-4,5-dimethyl-1,3,2-dioxaborol*,  $(CH_3)_3C_6H_2B[OC(CH_3)=]_2$

3.75 g Dijod(mesityl)boran (10.0 mMol) in 10 ml  $C_6H_6$  und 0.86 g Diacetyl (10.0 mMol) in 10 ml  $C_6H_6$  wurden langsam unter Eiskühlung in 20 ml  $C_6H_6$  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  $CS_2$ ). (Gef.: C, 69.8; H, 7.86; Mol.-Gew., 200.  $C_{13}H_{17}BO_2$  ber.: C, 72.2; H, 7.90%; Mol.-Gew., 215.8.)

*Dijod(3,5-dimethylphenyl)boran*,  $(CH_3)_2C_6H_3BJ_2$

(a). Aus 4.64 g 1-Jod-3,5-dimethylbenzol (20.0 mMol) und 8.1 g  $BJ_3$  (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-dimethylbenzol<sup>25</sup> (20.0 mMol) und 8 g  $BJ_3$  (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 CH<sub>3</sub>-Gruppen für 1-(Dijodoboryl)-3,5-dimethylbenzol bei  $\delta$  –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*-CH<sub>3</sub>) gefunden.

(c). Die Umsetzung von 4.64 g 1-Jod-2,6-dimethylbenzol (20.0 mMol) mit 8.0 g BJ<sub>3</sub> (20.4 mMol) ergab 5.3 g (72%) Aryldijodboran (Sdp. 79–82°/0.1 mm, Schmp. 62–65°), das <sup>1</sup>H-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. C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>BJ<sub>2</sub> ber.: C, 25.9; H, 2.43, J, 68.5%; Mol.-Gew., 369.6.)

*Bis(methylthio)(3,5-dimethylphenyl)boran*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>B(SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

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 CH<sub>3</sub> bei  $\delta$  –2.38, ein Signal für CH<sub>3</sub>S 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. C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>BS<sub>2</sub> ber.: C, 57.1; H, 7.13; S, 30.4%; Mol.-Gew., 209.8.)

*Dijod(2,5-dimethylphenyl)boran*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>BJ<sub>2</sub>

4.7 g 1-Jod-2,5-dimethylbenzol (20.0 mMol) und 8.0 g BJ<sub>3</sub> (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  $\delta$  –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 CH<sub>3</sub>-Gruppen werden mehrere kleine Signale beobachtet. (Gef.: C, 26.0; H, 2.56; J, 68.1; Mol.-Gew., 358. C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>BJ<sub>2</sub> ber.: C, 25.9; H, 2.43; J, 68.5%; Mol.-Gew., 369.6.)

*Bis(methylthio)(2,5-dimethylphenyl)boran*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>B(SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

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  $\delta$  –7.07 (2H) und –6.98 ppm (1H) sowie drei Singulets bei –2.36, –2.33 und –2.17 ppm (2 CH<sub>3</sub>S-Gruppen). (Gef.: C, 56.3; H, 6.84; S, 29.8; Mol.-Gew., 195. C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>BS<sub>2</sub> ber.: C, 57.2; H, 7.15; S, 30.5%; Mol.-Gew., 209.8.)

*Dijod(2-chlorphenyl)boran*, ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BJ<sub>2</sub>

4.8 g 1-Jod-2-chlorbenzol (20.0 mMol) und 8.3 g BJ<sub>3</sub> (21.2 mMol) ergaben bei 175–180° 4.2 g (56%) Dijod(chlorphenyl)boran, das sich NMR-spektroskopisch als Isomerengemisch erwies: Multipletts zwischen  $\delta$  –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. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BClJ<sub>2</sub> ber.: C, 19.1; H, 1.06; J, 67.5%; Mol.-Gew., 376.1.)

*Dijod(3-chlorphenyl)boran*, ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BJ<sub>2</sub>

Ausgehend von 4.77 g 1-Jod-3-chlorbenzol (20.0 mMol) und 8.0 g BJ<sub>3</sub> (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  $C_6H_4BJ_2$  (Isomergemisch, erhalten bei der Umsetzung von 1-Jod-2-chlorbenzol mit  $BJ_3$  bei  $170^\circ$ ) (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  $80^\circ$  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  $\delta$  –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 Std. 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  $\delta$  –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  $\delta$  –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