

Walter Siebert und Antonio Ospici

Methylselenoborane¹⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 28. September 1971)

Methylselenoborane der Formel $\text{CH}_3\text{Se}-\text{BJ}_2$ und $\text{CH}_3\text{Se}-\text{B}(\text{CH}_3)\text{J}$ bilden ebenso wie die entsprechenden Methylthioborane stabile Trimere, während $(\text{CH}_3\text{Se})_2\text{BJ}$, $\text{CH}_3\text{Se}-\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{J}$ und $(\text{CH}_3\text{Se})_n\text{BR}'_{3-n}$ ($n = 1, 2, 3$; $\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) als Monomere vorliegen. Die Synthese dieser Verbindungen gelingt durch Redox-Reaktion zwischen Jodboranen und Dimethylselenan sowie durch Ligandenaustausch zwischen Methylseleno- und Jodboranen.

Methylselenoboranes¹⁾

Methylselenoboranes of the composition $\text{CH}_3\text{Se}-\text{BI}_2$ and $\text{CH}_3\text{Se}-\text{B}(\text{CH}_3)\text{I}$ form stable trimers as the corresponding methylthioboranes do, whereas $(\text{CH}_3\text{Se})_2\text{BI}$, $\text{CH}_3\text{Se}-\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{I}$ and $(\text{CH}_3\text{Se})_n\text{BR}'_{3-n}$ ($n = 1, 2, 3$; $\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) are monomeric. The synthesis of these compounds is achieved by redox reaction between iodoboranes and dimethylselenane as well as by ligand exchange between methylseleno- and iodoboranes.

Bei Halogenboranen der Formel $\text{R}_n\text{BX}_{3-n}$ nimmt die Fähigkeit zur Komplexbildung mit fortschreitender Substitution des Halogens durch Organyle ab, während innerhalb einer homologen Reihe die Lewis-Acidität beim Übergang von der Fluor- zur Jodverbindung ansteigt²⁾. Jodborane stellen somit die stärksten Lewis-Säuren dar und eignen sich wegen der relativ schwachen B–J-Bindungen (62 cal/Mol)³⁾ sehr gut für nucleophile Substitutionen am Boratom.

Im Hinblick auf die Natur des austretenden Restes sind mehrere Substitutionstypen zu unterscheiden: a) Abspaltung von Jodwasserstoff^{4,5)}, Alkyljodid⁶⁾ oder Metalljodid⁵⁾, b) Eliminierung von elementarem Jod⁷⁾, c) Ligandenaustausch⁸⁾ und d) Boroniumsalz-Bildung^{8,9)}.

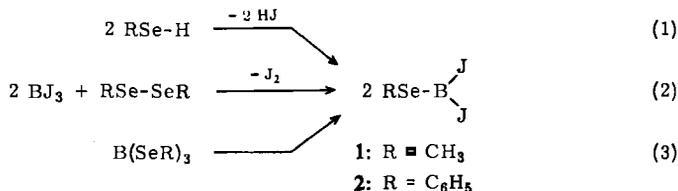
In der vorliegenden Arbeit werden Darstellungsmöglichkeiten für Jod(organylseleno)borane der Summenformel $\text{RSe}-\text{BJ}_2$, $\text{RSe}-\text{B}(\text{R}')\text{J}$ und $(\text{RSe})_2\text{BJ}$ sowie für Organylselenoborane $(\text{RSe})_n\text{BR}'_{3-n}$ ($n = 1, 2, 3$) untersucht und ihre Eigenschaften

- 1) XII. Mitteil. über Redox-Untersuchungen an Jodboranen; XI. Mitteil.: *W. Siebert, K.-J. Schaper* und *M. Schmidt*, *J. organometal. Chem.* **25**, 315 (1970).
- 2) *M. F. Lappert* in *The Chemistry of Boron and its Compounds* (*E. L. Muetterties*, Hrsg.), John Wiley and Sons, New York, London, Sidney 1967.
- 3) *J.-P. Laurent, J.-F. Labarre* und *J.-P. Bonnet*, *Bull. Soc. chim. France* **1967**, 1148.
- 4) *E. Wiberg* und *W. Sturm*, *Z. Naturforsch.* **10b**, 112 (1955).
- 5) *M. Schmidt* und *H.-D. Block*, *Z. anorg. allg. Chem.* **377**, 305 (1970); *J. organometal. Chem.* **25**, 17 (1970).
- 6) *T. P. Povlock*, *Tetrahedron Letters* [London] **42**, 4131 (1967).
- 7) *W. Siebert*, Habilitationsschrift, Univ. Würzburg 1971.
- 8) *H. Nöth* in *Progress in Boron Chemistry*, Vol. 3, S. 211 (*R. J. Brotherton* und *H. Steinberg*, Hrsg.), Pergamon Press, Oxford 1970.
- 9) *E. L. Muetterties*, *Inorg. nuclear Chem.* **15**, 182 (1960).

mit denen analoger Organylthioborane verglichen. Von besonderem Interesse sind hierbei Reaktionsmöglichkeiten an der B—Se-Bindung sowie das Assoziationsverhalten dieser Verbindungen in Abhängigkeit von den Substituenten R und R'.

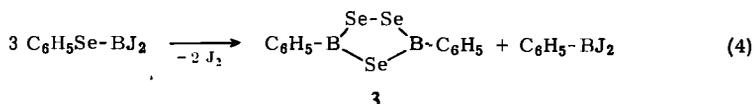
Darstellung

RSe—BJ₂: Für die Synthese von Dijod(organylsele)boranen bieten sich Substitutionsreaktionen an, die auch schon bei den analogen Schwefelverbindungen¹⁰ zum Erfolg führten:



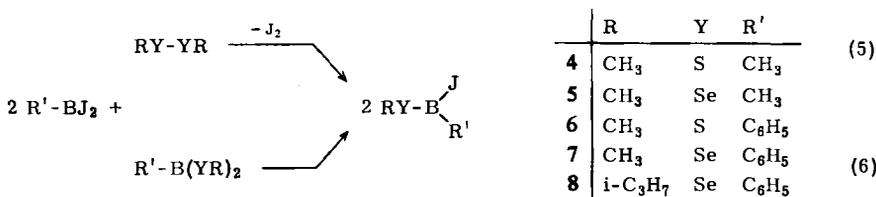
Bei Verwendung stöchiometrischer Mengen laufen die Reaktionen unter Abspaltung von Jodwasserstoff [Gl. (1)], unter Jodbildung [Gl. (2)] sowie unter Ligandenaustausch [Gl. (3)] ab. Redox-Umsetzungen nach Gl. (2) stellen den präparativ günstigsten Weg dar, da die Synthese von Dialkyldiselenanen im Vergleich zu Alkylselenolen bzw. Alkylselenolaten wesentlich einfacher ist.

Im Gegensatz zum Dijod(methylseleno)boran (1) tritt Dijod(phenylseleno)boran (2) bei den Umsetzungen nach Gl. (1), (2) und (3) nur als Primärprodukt auf, das sich unter 1.2-Phenylverschiebung vom Selen- zum Bor-Atom hin umlagert, wodurch das schon bekannte¹¹) Triselenadiborolan-System 3, Dijodphenylboran und elementares Jod entstehen:



Über diese Reaktion wird im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Stabilität von Arylselenodihalogenboranen nachstehend berichtet¹²).

RY—B(R')J: Die Verbindungsklassen der Jod(organyl)(organylchalkogen)borane sind für Y = Schwefel und Selen nach Gl. (5) und (6) zugänglich:



¹⁰) W. Siebert, F. R. Rittig und M. Schmidt, J. organometal. Chem. **22**, 511 (1970).

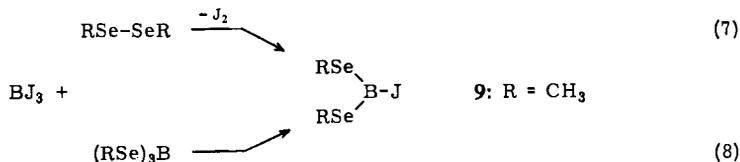
¹¹) M. Schmidt, W. Siebert und F. R. Rittig, Chem. Ber. **101**, 281 (1968).

¹²) W. Siebert und A. Ospici, Chem. Ber. **105**, 464 (1972), nachstehend.

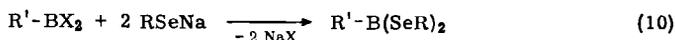
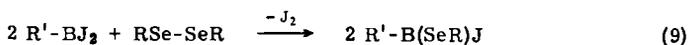
Obwohl das Boratom hier jeweils drei verschiedene Substituenten trägt, und deshalb Austauschreaktionen wie etwa bei $R(R')B-R''^{13)}$ auftreten sollten, zeigen die Verbindungen **4–8** eine überraschend hohe thermische Stabilität.

$(RSe)_2BJ$: Auch für die Darstellung von Bis(alkylseleno)jodboranen eignen sich die Redox- und Ligandenaustausch-Reaktionen, wobei die letztere Methode für das thermisch nicht sehr stabile Jodbis(methylseleno)boran (**9**) zu empfehlen ist.

Umsetzungen zur Darstellung des analogen Phenylderivates führen nicht zur gewünschten Verbindung, sondern verlaufen unübersichtlich¹⁴⁾.



$(RSe)_nBR_{3-n}$: Im Prinzip sollten die Verbindungen für $n = 1, 2$ und 3 durch Umsetzung der entsprechenden Jodborane mit Diorganylselenanen darstellbar sein. Dies trifft für die Substanzklassen der Tris(organylseleno)- und Diorganyl(organylseleno)borane, nicht jedoch für Organylbis(organylseleno)borane zu, da die Redox-Reaktion nach Gl. (9) vermutlich wegen der ungünstigen sterischen und elektronischen Verhältnisse zunächst nur zur $RSe-B(R')J$ -Stufe führt, die dann auf noch nicht geklärte Weise weiterreagiert. Bei den analogen Schwefelverbindungen $RS-B(R')J$ ist die Überführung in die Bis(mercapto)borane ohne weiteres möglich¹⁰⁾. Die Darstellung von $R'-B(SeR)_2$ -Verbindungen gelingt in Anlehnung⁵⁾ an die Synthese von $B(SeR)_3$ durch Umsetzung von Dihalogenorganylboranen mit Natriumselenolat:



	R	R'
10	CH ₃	CH ₃
11	CH ₃	C ₆ H ₅

Eigenschaften

Die gute Beständigkeit der Verbindungen **1** und **5** gegenüber protonenaktiven Reagentien steht im Gegensatz zu der leichten Spaltbarkeit der B–Se-Bindung in den Substanzen **2, 3** und **6–14** und deutet damit auf Komplex-Bildung durch intermolekulare Donor-Akzeptor-Bindungen hin. In der Literatur sind die Verbindungen CH_3S-BX_2 , $X = Cl, Br^{15)}$ und $J^{10)}$ sowie CH_3Se-BX_2 , $X = Cl, Br^{5)}$ als Dimere beschrieben. Die naheliegende Vermutung, daß es sich bei **1** und **5** ebenfalls um Dimere handelt, ließ sich nicht bestätigen. Für **5** wurden Molekulargewichte

¹³⁾ R. Köster, G. Griasnow, W. Larbig und P. Binger, Liebigs Ann. Chem. **672**, 1 (1964).

¹⁴⁾ A. Ospici, Dissertation, Univ. Würzburg 1971.

¹⁵⁾ J. Goubeau und H. W. Wittmeier, Z. anorg. allg. Chem. **270**, 16 (1952).

Tab. 1. Hauptfragmente^{a)} der Massenspektren trimerer Jod(methylchalkogen)borane

	$\left[\text{CH}_3\text{Y} - \text{B} \begin{array}{l} \swarrow \text{J} \\ \searrow \text{R} \end{array} \right]_3$	Y	R	M ⁺	(CH ₃ Y) ₃ B ₃ R ₃ J ₂	(CH ₃ Y) ₂ B ₂ R ₂ J ₂	(CH ₃ Y) ₂ B ₂ R ₂ J	(CH ₃ Y)BRJ	(CH ₃ Y)BR
1	Se	J	CH ₃	1080 (<0.1)	953 (1)	720 (1)	593 (2)	360 (91)	233 (100)
5	Se	CH ₃	CH ₃	744 (-)	617 (1)	496 (1)	369 (3)	248 (66)	121 (100)
4a	S	J	J	936 (<0.1)	809 (0.4)	—	497 (3)	312 (54)	185 (100)
4	S	CH ₃	CH ₃	600 (-)	473 (6) (13) ^{b)}	—	273 (70) (90)	200 (100) (81)	73 (55) (100)

^{a)} In Klammern relative Intensität in %, Elektronenenergie jeweils 70 eV, Tieftemperatur für 1, 5, 4a und 4: 130, 65, 145 und 85°; die *m/e*-Werte beziehen sich auf ¹¹B, ⁸⁰Se.
^{b)} 19 eV, 85°.

gefunden, deren Werte für das Vorliegen des Trimeren sprachen, während eine Entscheidung für **1** zunächst nicht möglich war, da sich die kryoskopische Bestimmung nach *Beckmann* wegen der schlechten Löslichkeit der Verbindung zu ungenau erwies. Erst eine Molekulargewichtsbestimmung mit einem Kryometer¹⁶⁾, wobei die Temperaturdifferenz sehr genau mit Hilfe eines NTC-Widerstandes gemessen wird, ergab für $\text{CH}_3\text{Se}-\text{BJ}_2$ das trimere Molekulargewicht.

Diese Befunde veranlaßten uns, die analogen Schwefelverbindungen **4** und $\text{CH}_3\text{S}-\text{BJ}_2$ (**4a**) mit dieser Methode zu untersuchen. Es zeigte sich nun, daß auch die Jod(methylthio)borane trimer vorliegen, was außerdem durch massenspektrometrische Untersuchungen bestätigt wird (Tab. 1).

Im Massenspektrum tritt das Molekül-Ionen-Muster nur für **1** und **4a** in sehr geringer Intensität auf, während für **4** als größtes Fragment m/e 585, für **5** m/e 617 gefunden wird. Bei niedriger Elektronenenergie (19 eV) verändert sich das Fragmentverhältnis geringfügig. Interessanterweise fehlen bei **4** und **4a** die Fragmente m/e 400 und 624.

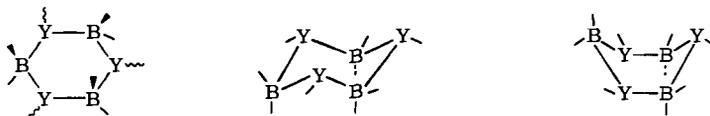
Tab. 2. Schmelz- und Siedepunkte sowie chem. Verschiebungen der Verbindungen **1**, **5** und **7-14**

Nr.	Verbindung	Schmp. Sdp./Torr	CH ₃	Chem. Verschiebung δ (ppm)		
				C ₆ H ₅	CH ₃ Se	
1	$(\text{CH}_3\text{Se}-\text{BJ}_2)_3$	144–146°	—	—	—2.88 (20 Hz) ^{a)} —2.63 (S)	
5	$[\text{CH}_3\text{Se}-\text{B}(\text{CH}_3)\text{J}]_3$	95–97° 60–70°/0.1	–1.56 (3) (20 Hz) ^{a)}	—	—2.50 (3) (6 Hz) ^{a)}	
7	$\text{CH}_3\text{Se}-\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{J}$	58–60° 72–74°/0.5	—	–7.2 bis –8.0 (5)	–2.51 (3, S)	
8	$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Se}-\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{J}$	78°/0.1	—	–7.3 bis –8.1 (5)	–1.70 (6, D); –3.86 (1, Sept.) $J = 7 \text{ Hz}$	
9	$(\text{CH}_3\text{Se})_2\text{BJ}$	45–46°/0.1	—	—	–2.55 (S)	
10	$(\text{CH}_3\text{Se})_2\text{BCH}_3$	63°/10	–1.26 (3, S)	—	–2.31 (6, S)	
11	$(\text{CH}_3\text{Se})_2\text{BC}_6\text{H}_5$	83–84°/0.1	—	–7.3 (5, M)	–2.20 (6, S)	
12	$\text{CH}_3\text{Se}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$	83–84°/760	–0.93 (6, S)	—	–2.05 (3, S)	
13	$\text{CH}_3\text{Se}-\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	45–47° 90°/0.1	—	–7.2 (10, S)	–2.00 (3, S)	
14	$(\text{CH}_3\text{Se})_3\text{B}$	55°/0.1	—	—	–2.45 (S)	

^{a)} Halbwertsbreite der Signale.

Strukturen: Für die trimeren Thio- und Selenoborane sind Strukturen mit planarer, sessel- oder wannenförmiger Anordnung der $(\text{B}-\text{Y})_3$ -Skelettatome zu diskutieren. Die bisher durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen erlauben noch keine Entscheidung für eine der drei Möglichkeiten. Im ¹¹B-NMR-Spektrum zeigt **5** ein Signal bei +11.1 ppm, dessen hohe chemische Verschiebung den sp³-Charakter des Bors bestätigt. Die Protonensignale der CH₃Y- und CH₃B-Gruppen sind für die trimeren Verbindungen recht breit (3–20 Hz), bei **4** treten jeweils drei Signale unterschiedlicher Intensität auf, die wahrscheinlich auf das Vorliegen von Konformeren zurückzuführen sind. Die Verbindungen **1** und **4a** ergeben, wenn sie unter schonenden Bedingungen dargestellt werden, jeweils zusätzlich ein scharfes Singulett, das noch vorhandenem Monomeren zuzuordnen ist.

¹⁶⁾ Kryometer der Firma Schultheiß, München.



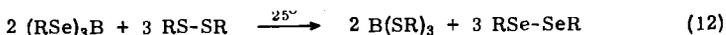
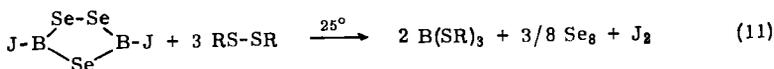
In diesem Zusammenhang soll auf die Struktur von zwei trimeren Borverbindungen hingewiesen werden. Kürzlich konnte gezeigt werden, daß Azidodichlorboran, $(\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}_3)_3$, als nicht planarer Sechsering $(\text{B}-\alpha\text{N})_3$ in der Konformation einer „schiefen Wanne“ vorliegt¹⁷⁾. Für das trimere Äthylthioboran, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S}-\text{BH}_2)_3$, wird aufgrund des ^{11}B -NMR-Spektrums eine planare Struktur vorgeschlagen¹⁸⁾.

Wenn in $\text{CH}_3\text{Y}-\text{BJ}_2$ ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$) jeweils ein Jodatome durch CH_3 ersetzt wird, dann sind immer noch die sterischen und elektronischen Voraussetzungen für eine Trimerisierung der Monomeren gegeben. Erst die Substitution des Jods durch Phenyl läßt die Verbindungen $\text{CH}_3\text{Y}-\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{J}$ ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$) jeweils monomer bleiben. Sie weisen deshalb auch die extreme Empfindlichkeit aller Thio- und Selenoborane mit sp^2 -hybridisierten Boratomen gegenüber protonenaktiven Reagentien auf.

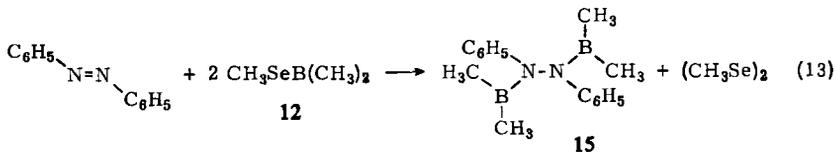
Im Gegensatz zu den thermisch recht beständigen Verbindungen **7** und **8**, die drei verschiedene Substituenten am sp^2 -hybridisierten Boratom besitzen und dennoch keine Symmetrisierungstendenz aufweisen, stellt **9** eine wenig stabile Verbindung dar, die teilweise während der Destillation in $\text{B}(\text{SeCH}_3)_3$ (**14**) und **1** zerfällt.

Die hier beschriebenen Selenoborane sind hellgelb; die Flüssigkeiten **10–14** wirken naturgemäß in größerer Schichtdicke intensiver gelb. Letztere Verbindungen liegen in Benzol monomer vor.

Redox-Reaktionen: Eine charakteristische Eigenschaft der Selenoborane ist ihre leichte „Oxydierbarkeit“ der $\text{B}-\text{Se}$ -Bindung durch Reagentien wie Dialkyldisulfan¹⁹⁾, wodurch Selenoborane in Thioborane übergeführt werden. Die Reaktionen nach Gl. (11) und (12) können analytisch zur gravimetrischen Bestimmung²⁰⁾ von elementarem Selen bei Verbindungen mit $\text{B}-\text{Se}-\text{B}$ -Bindungen sowie zu Abbaureaktionen polymerer Selenoborane²¹⁾ herangezogen werden.



Auch Azoverbindungen bewirken derartige Redox-Reaktionen, die aber auf der Hydrazin-Stufe stehenbleiben.



17) U. Müller, Z. anorg. allg. Chem. **382**, 110 (1971).

18) E. L. Muetterties, N. E. Miller, K. J. Packer und H. C. Miller, Inorg. Chem. **3**, 870 (1964).

19) M. Schmidt, W. Siebert und E. Gast, Z. Naturforsch. **22b**, 557 (1967).

20) W. Siebert und F. Riegel, unveröffentlichte Ergebnisse.

21) E. Kiewert, Dissertation, Univ. Würzburg 1970.

1.2-Bis(dimethylboryl)-1.2-diphenyl-hydrazin (**15**) zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei Singulets für BCH_3 , was auf die Hinderung der Rotation der $\text{B}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe um die B–N-Bindung zurückzuführen ist.

Die Untersuchungen auf dem Gebiet der Bor-Schwefel- und Bor-Selen-Chemie lassen in einigen Fällen gravierende Unterschiede in den physikalischen und chemischen Eigenschaften analoger Chalkogenborane erkennen. Hierzu zählen die geringe thermische Stabilität von ArSe-BJ_2 -¹²⁾ und $\text{R}_2\text{B-Se-Se}_n\text{-BR}_2$ -Verbindungen²⁰⁾ sowie die leichte „oxydative“ Substitution von Selenoboranen durch geeignete Schwefel- und Stickstoff-Derivate. Die Umsetzungen nach Gl. (11–13) zeigen somit eine enge chemische Verwandtschaft zwischen B–J- und B–Se-Bindung auf.

Herrn Prof. Dr. *M. Schmidt* möchten wir für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit herzlich danken. Für die Aufnahme von $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektren sind wir Herrn Prof. Dr. *H. Nöth*, Institut für Anorganische Chemie der Universität München, für die Molekulargewichtsbestimmungen der trimeren Methylchalkogenjodborane Herrn Prof. Dr. *M. Wieber*, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, sowie für die Aufnahme der Massenspektren Herrn Dipl.-Chem. *N. Pelz*, Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg, zu großem Dank verpflichtet.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

Beschreibung der Versuche

Zur Darstellung der Ausgangsmaterialien *Trijodboran*²²⁾, *Dijodmethylboran*²³⁾, *Joddimethylboran*²³⁾, *Dijodphenylboran*¹¹⁾, *Joddiphenylboran*²⁴⁾, *Dibrommethylboran*²³⁾, *Dichlorphenylboran*²⁵⁾, *Dimethyldiselenan*²⁶⁾, *Diisopropylidiselenan*²⁶⁾ und *Natriumselenolat*²⁷⁾ wurden die Literaturvorschriften benutzt.

Die NMR-Spektren wurden mit einem Gerät Varian A-60 bei 60 MHz und bei gewöhnlicher Arbeitstemperatur des Gerätes aufgenommen. Als Lösungsmittel diente in allen Fällen Schwefelkohlenstoff, als externer Standard Tetramethylsilan. Alle chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben; negative Vorzeichen gelten für niedrigere Feldstärken, bezogen auf den Standard. Die Massenspektren wurden mit einem Gerät SM1-BH der Firma MAT, Bremen, aufgenommen.

Die *Darstellung der Substanzen* wurde unter trockener Stickstoffatmosphäre in Schwefelkohlenstoff durchgeführt und das gebildete Jod bei **1**, **7** und **8** i. Vak. absublimiert, bei den übrigen Verbindungen mit Hg als HgJ_2 gefällt und abgetrennt. Umkristallisieren der Verbindungen **1**, **5**, **7**, **8**, **9** und **13** erfolgte aus getrocknetem Hexan.

Die Analysen wurden nach den üblichen Methoden durchgeführt, die Verbrennungsanalysen ergeben in einigen Fällen weniger befriedigende Werte, die auf Schwierigkeiten bei der Einwaage dieser extrem empfindlichen Verbindungen zurückzuführen sind.

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

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

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

25) *J. E. Burch*, *W. Gerrard*, *M. Howarth* und *E. F. Mooney*, *J. chem. Soc. [London]* **1960**, 4916.

26) *M. L. Bird* und *F. Challenger*, *J. chem. Soc. [London]* **1942**, 570.

27) *L. Brandsma* und *H. E. Wigers*, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **82**, 68 (1963).

Tab. 3. Ansätze, Reaktionsbedingungen und Ausbeuten bei den Darstellungen von 1, 5, 7–13 sowie Analysen (Schmelz- und Siedepunkte s. Tab. 2)

Verbindung	1	5	7	8	9	10	11	12	13
Halogenboran	BI ₃	MeBJ ₂ ^{a)}	PhBJ ₂ ^{a)}	PhBJ ₂	BI ₃	MeBBr ₂	PhBCl ₂	Me ₂ BJ	Ph ₂ BJ
g	3.9	3.0	12.0	6.8	3.9	3.7	3.17	5.0	2.7
mMol	10.0	10.7	35.0	20.0	10.0	20.0	20.0	30.0	9.3
(CH ₃ Se) ₂	g	1.0	3.3	2.43 ^{b)}	1.8	4.7 ^{e)}	4.7 ^{e)}	2.7	0.86
mMol	5.0	5.35	17.5	10.0	10.0	40.0	40.0	15.0	4.7
Reaktionsdauer (Stdn.)	15	15	3	3	3	2	15	1	5
Ausb. g	1.6	1.9	3.5	6.0	1.1	2.3	4.5	4.0	1.5
%	45	72	44	89	34	54	82	100	63
Analysen	C Ber.	3.35	9.73	32.08	7.37	16.84	34.82	26.71	60.28
C Gef.	3.48	9.95	27.70	31.80	7.80	16.85	34.10	26.53	59.40
H Ber.	0.84	2.43	2.90	3.56	1.84	4.21	3.99	6.68	5.02
H Gef.	0.85	2.68	3.02	3.70	1.95	4.32	4.29	6.77	5.34
J Ber.	70.78	51.45	41.11	37.62	38.97	—	—	—	—
J Gef.	69.7	51.4	41.0	37.7	38.3	—	—	—	—
Se Ber.	22.02	32.01	25.56	23.45	48.49	73.88	57.27	58.58	30.51
Se Gef.	21.1	31.5	24.7	22.6	47.6	73.0	57.0	58.0	29.8
Mol.-Gew.	Ber.	1075.8	740.1	308.7	336.7	213.7	275.7	134.8	258.8
(kryoskop. in Benzol)	Gef.	1135	768	290	312	198	265	125	245

^{a)} Me = CH₃, Ph = C₆H₅, ^{b)} Diisopropylselenan. ^{c)} Natriummethylselenolat.

Jod(methyl)(methylseleno)boran (5): Zu 3.0 g *Dijodmethylboran* (10.7 mMol) in 10 ccm CS₂ wurden bei Raumtemp. 1.0 g *Dimethyldiselenan* (5.35 mMol) in 5 ccm CS₂ getropft, wobei in exothermer Reaktion Jodbildung erfolgte. Nach 15 Stdn. wurde Jod mit Hg als HgJ₂ abgetrennt, CS₂ abgezogen und der Rückstand destilliert, Sdp.₁₀ 60–70°. In der Vorlage erstarrte die gelbliche Flüssigkeit zu einem Kristallbrei, der, aus n-Hexan umkristallisiert, 1.9 g **5** (72%), Schmp. 95–97°, ergab.

Die Synthese der Verbindungen **1** und **7–13** erfolgte nach dem für **5** angegebenen Schema, das zusammen mit den Angaben in Tab. 2 und 3 eine Nacharbeitung der Versuche ermöglicht. Bei größeren Ansätzen wurde entsprechend mehr Lösungsmittel benutzt.

Die Verbindungen **1**, **5**, **7** und **9** wurden auch durch Ligandenaustausch zwischen Jodboran und Selenoboran wie folgt dargestellt:

Dijod(methylseleno)boran (1): Zu 3.91 g *BJ*₃ (10.0 mMol) in 15 ccm CS₂ wurden bei Raumtemp. unter Rühren 1.45 g **14** (5 mMol) in 20 ccm CS₂ getropft. Es wurde 3 Stdn. gerührt und nach Einengen der Lösung das Reaktionsprodukt aus Hexan/Schwefelkohlenstoff umkristallisiert. Ausb. 4.2 g (78%).

Jod(methyl)(methylseleno)boran (5): Ausgehend von 0.53 g **10** (2.5 mMol) in 5 ccm CS₂ und 0.69 g *CH*₃*BJ*₂ (2.5 mMol) wurden 1.2 g (100%) **5** erhalten.

Jod(methylseleno)phenylboran (7): 1.38 g **11** (5.0 mMol) in 5 ccm CS₂ und 1.71 g *C*₆*H*₅*BJ*₂ (5.0 mMol) in 5 ccm CS₂ ergaben in quantitat. Ausb. **7**.

Jod-bis(methylseleno)boran (9): 1.5 g *BJ*₃ (3.6 mMol) in 10 ccm CS₂ wurden mit 2.3 g **14** (7.2 mMol) in 30 ccm CS₂ umgesetzt. Nach 5 Stdn. wurde destilliert. Ausb. 3.0 g (80%) **9**.

Tris(methylseleno)boran (14): Zu 17.5 g *BJ*₃ (45.0 mMol) in 25 ccm CS₂ wurden 12.7 g (*CH*₃)₂*Se*₂ (67.9 mMol) in 20 ccm CS₂ gegeben. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wurde noch 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde Jod als HgJ₂ abgetrennt und **14** bei 55°/0.1 Torr (Lit.⁵⁾: 73–75°/1 Torr) destilliert. Ausb. 7.2 g (55%). — ¹H-NMR: δ –2.45 ppm (S).

C₃H₉BS₃ (314.4) Ber. Se 80.93 Gef. Se 80.2

Dijod(methylthio)boran (4a): Das aus *BJ*₃ und *B(SCH*₃)₃ dargestellte Produkt¹⁰⁾ wurde mit Methanol gewaschen, um monomeres CH₃S–BJ₂ zu zerstören. Schmp. 148–149°.

C₃H₉B₃J₆ Mol.-Gew. Ber. 935.6 Gef. 804, 927
(kryoskop. in Benzol¹⁶⁾, etwa 0.1 mMol Substanz/10 ccm Benzol)

Jod(methyl)(methylthio)boran (4): Ausgehend von 2.79 g *CH*₃*BJ*₂ (10.0 mMol) in 5 ccm CS₂ und 0.47 g (*CH*₃)₂*S*₂ (5 mMol) in 5 ccm CS₂ wurde nach Abtrennen des Jods als HgJ₂ und Abziehen des Lösungsmittels ein weißer Feststoff erhalten, der aus Hexan umkristallisiert 1.7 g (85%) farblose Nadeln, Schmp. 99–101°, ergab. — ¹H-NMR: breite Signale (Halbwertsbreite 3–4 Hz) für CH₃S bei δ –2.61, –2.80, –2.83, für CH₃B bei δ –1.18, –1.31 und –1.43 ppm.

C₆H₁₈B₃J₃S₃ (599.4) Ber. C 12.01 H 3.00 J 63.59 S 16.05
Gef. C 12.17 H 3.16 J 63.5 S 15.8
Mol.-Gew. 545 (kryoskop. in Benzol)

Jod(methylthio)phenylboran (6)

a) 6.82 g *C*₆*H*₅*BJ*₂ (20.0 mMol) in 20 ccm Cyclohexan und 0.94 g (*CH*₃)₂*S*₂ (10.0 mMol) in Cyclohexan ergaben 3.1 g (59%) **6** als hellgelbe, an der Luft stark rauchende Substanz, Sdp._{0.1} 74–76°, Schmp. 34–36°.

b) Zu 1.30 g $C_6H_5BF_2$ (3.8 mMol) in 10 ccm Cyclohexan wurden 0.7 g $C_6H_5B(SCH_3)_2$ (3.8 mMol) in 10 ccm Cyclohexan gegeben. Die Reaktionslösung wurde 5 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Ausb. 2.0 g **6** (100%). — 1H -NMR: δ -2.47 (S), -7.16 bis -7.77 ppm (M).

C_7H_8BJS (261.8) Ber. C 32.09 H 3.06 J 48.48

Gef. C 32.20 H 3.35 J 48.1 Mol.-Gew. 248 (kryoskop. in Benzol)

1.2-Bis(dimethylboryl)-1.2-diphenyl-hydrazin (15): Bei Raumtemp. wurden 0.94 g **12** (7.0 mMol) zu 0.63 g *Azobenzol* (3.5 mMol) getropft. In exothermer Reaktion bildete sich *Dimethyldiselenan*, das anhand des 1H -NMR-Spektrums identifiziert wurde. Die Destillation ergab ein hellgelbes Öl, Sdp._{0.1} 115–117°; Ausb. 0.70 g (75%) **15**. — 1H -NMR: Singulets bei δ -0.36, -0.58 (3 : 3) und -6.85 (5, S) ppm. Diese Probe zeigte nach dreiwöchigem Aufbewahren bei Raumtemp. im ^{11}B -NMR drei Signale (δ -53.2, -48.6, -34.0 ppm im Verhältnis 2 : 6 : 1), die wahrscheinlich auf Zersetzung bzw. Hydrolyse zurückzuführen sind. Massenspektrum: *m/e* 264 (M^+).

$C_{16}H_{22}B_2N_2$ (263.6) Ber. C 72.83 H 8.34 N 10.62 Gef. C 71.70 H 8.56 N 9.9

[374/71]