

Zur Kenntnis des Triselenadiborolan-Systems

Walter Siebert* und Friedrich Riegel

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, D-8700 Würzburg, Landwehr
Eingegangen am 23. November 1972

Es werden mehrere Darstellungsmethoden für Triselenadiborolane $(R-B)_2Se_3$ (**1–6**) beschrieben sowie die Bildung und Struktur des Fünfringes diskutiert. Bei Umsetzungen von R_2B-X ($X = J, H$) mit Selen bzw. mit Dicyclopentadienyltitanpentaselenid entstehen die bisher unbekanntenen Diboryldiselenane $R_2B-Se-Se-BR_2$, welche thermisch in den Fünfring, Selen und R_3B zerfallen. Substitution der Se_2 -Brücke im Ring durch N,N' -Dimethylhydrazin führt zu einem neuartigen Bor-Stickstoff-Selen-Heterocyclus (**9, 10**).

The Triselenadiborolane System

Several methods for the synthesis of triselenadiborolanes $(R-B)_2Se_3$ (**1–6**) are described, and the formation and structure of the five-membered ring are discussed. The reaction of R_2B-X ($X = J, H$) with selenium or dicyclopentadienyltitanium pentaselenide yields the hitherto unknown diboryldiselenanes, which decompose thermally to form the five membered ring, selenium and R_3B . Replacement of the Se_2 bridge in the ring by N,N' -dimethylhydrazine leads to a new boron-nitrogen-selenium heterocycle (**9, 10**).

Die thermische Beständigkeit sechsgliedriger Bor-Chalkogen-Ringsysteme nimmt in der Reihe $(R-BO)_3 > (R-BS)_3 \gg (R-BSe)_3$ ($R = \text{Organyl}$) ab, was durch die steigende Ringspannung mit wachsendem Radius des Chalkogens hervorgerufen wird. Neben einer Vielzahl von Boroxin¹⁾- und Borthiin²⁾-Derivaten ist bisher als einziger Vertreter des Bor-Selen-Sechsrings das Triphenylborselenin $(C_6H_5-BSe)_3$ ³⁾ bekannt. Diese gelbe, kristalline Verbindung polymerisiert in Lösung relativ leicht zu $(C_6H_5-BSe)_n$. Zahlreiche Versuche zur Darstellung analoger Halogen-Derivate führten nur zu polymeren Produkten der Zusammensetzung $(R-BSe)_n$ ⁴⁾. Angesichts dieser geringen thermischen Beständigkeit des $(B-Se)_3$ -Gerüsts überrascht die ungewöhnliche Stabilität und hohe Bildungstendenz des Bor-Selen-Fünfringsystems $(R-B)_2Se_3$, über das im folgenden berichtet wird.

Darstellung von 1,2,4,3,5-Triselenadiborolanen

Erstmals wurde der $(R-B)_2Se_3$ -Ring durch Umsetzung von Tributylboran mit Selen bei 220–250° in 76proz. Ausbeute erhalten⁵⁾. Als weitere Reaktionsprodukte entstehen Wasserstoff und Buten:

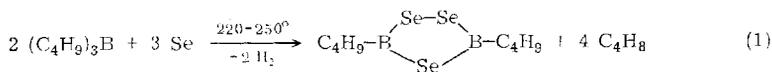
¹⁾ W. Gerrard, The Organic Chemistry of Boron, S. 68, Academic Press, London, New York 1961.

²⁾ E. Wiberg und H. Sturm, Angew. Chem. **67**, 483 (1955).

³⁾ M. Schmidt und E. Kiewert, Z. Naturforsch. **26b**, 613 (1971).

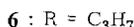
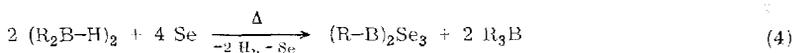
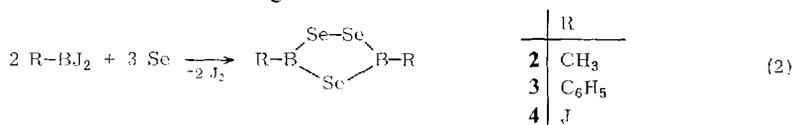
⁴⁾ W. Siebert in Gmelins Handbuch Bd. „Borverbindungen“ Kap. „Borverbindungen mit Selen-Tellur-Polonium“, zur Publikation eingereicht.

⁵⁾ B. M. Mikhailov und T. A. Schegoleva, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim Nauk **1959**, 356 [C. A. **53**, 20041 h (1959)].

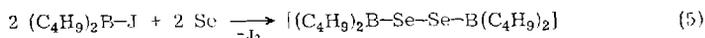


1

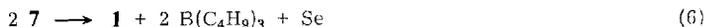
Wir haben im Rahmen unserer Untersuchungen über das Redox-Verhalten von Jodboranen⁶⁾ rotes Selen als „Oxidationsmittel“ eingesetzt und so eine überschaubare Synthese für Triselenadiborolane gefunden:



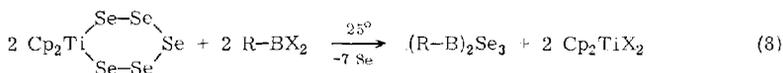
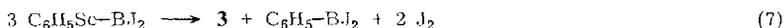
Einen weiteren Zugang zu Diorganyltriselenadiborolanen ermöglicht die Umsetzung von Mono- bzw. Diorganylboranen mit Selen, wobei die Knüpfung der Bor-Selen-Bindung durch oxidative Substitution des Wasserstoffs erfolgt. Die Bildung von **6** aus Dipropylboran und Selen läuft nicht direkt, sondern über die Diboryldiselenan-Zwischenstufe ab. Frühere Versuche⁷⁾ zur Darstellung von Bis(dibutylboryl)diselenan (**7**) nach Gl. (5) hatten als Endprodukt ebenfalls das Triselenadiborolan-System (**1**) ergeben, dessen Entstehung wir auf den Zerfall des primär gebildeten **7** nach Gl. (6) zurückführen.



7



Weiterhin wird die bevorzugte Bildung des Bor-Selen-Fünfringes durch den Zerfall von $\text{C}_6\text{H}_5\text{Se}-\text{BJ}_2$ demonstriert⁸⁾. Im Gegensatz zu dem thermisch recht beständigen, trimeren Dijod(methylseleno)boran⁹⁾ lagert sich das monomere Dijod(phenylseleno)boran schon bei Raumtemperatur infolge Phenylwanderung vom Selen- zum Bor-Atom unter Bildung von **3**, Dijodphenylboran und Jod um:



6) W. Siebert, Habilitationsschrift, Univ. Würzburg 1971.

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

8) W. Siebert und A. Ospici, Chem. Ber. **105**, 454 (1972).

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

Schließlich sind durch Umsetzung von Dicyclopentadienyltitanpentaselenid ($\text{Cp}=\text{C}_5\text{H}_5$) mit Halogenboranen nach Gl. (8) jene Triselenadiborolane zugänglich, deren Darstellung auf dem Wege der Redox-Reaktion nicht gelingt.

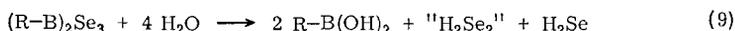
Physikalische Eigenschaften und chemisches Verhalten

Die hohe thermische Stabilität der gelben bis gelb-orangefarbenen, monomeren $(\text{R}-\text{B})_2\text{Se}_3$ -Verbindungen wird durch die Darstellung von **1** nach Gl. (1) sowie durch die Destillation der Arylderivate oberhalb von 200° angezeigt (s. Tab. 1). Im Falle von **4** tritt bei erhöhter Temperatur eine intermolekulare Redox-Reaktion unter Bildung von Jod und polymerem Borselenid (vermutlich B_2Se_4) ein⁶.

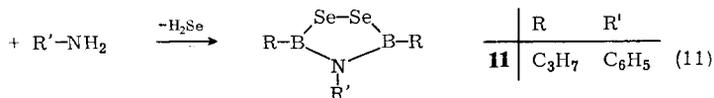
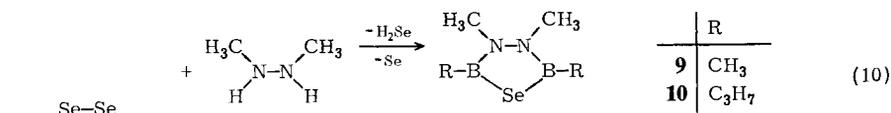
Tab. 1. Physikalische Daten von Triselenadiborolanen $(\text{R}-\text{B})_2\text{Se}_3$

R	Sdp./Torr	Schmp.	% Ausb.	Chem. Verschieb. δ (ppm)
Br	60–61°/0.1	—	50	—
J	81°/0.1	71–72°	77	—
CH_3	98–99°/10	—	83	–0.93 (s)
C_3H_7	78°/0.1	—	76	–1.16 (m), –1.75 (m)
C_4H_9	96–97°/0.1	—	76	–1.2 (m)
C_6H_5	200°/0.1	124–125°	92	–7.8 (m)
<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	210°/0.1	129–131°	60	–2.45 (6, s); –7.22 (4, d) –7.83 (4, d, $J = 8$ Hz)

Naturgemäß können die sp^2 -hybridisierten Boratome in $(\text{R}-\text{B})_2\text{Se}_3$ leicht von nucleophilen Agentien wie H_2O angegriffen werden, wodurch es zur Zerstörung des Ringsystems kommt. Es gelang bisher nicht, nach schonender Hydrolyse das unbekannte H_2Se_2 ¹NMR-spektroskopisch nachzuweisen, da sofort Zerfall in H_2Se und Selen eintritt.

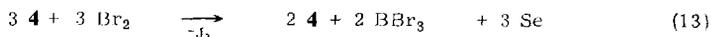
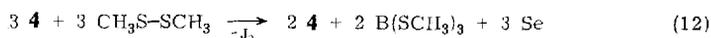


Mit Hilfe von *N,N'*-Dimethylhydrazin läßt sich die Se_2 -Brücke unter Bildung des neuen Heterocyclus 1,3,4,2,5-Selenadiazadiborolidin (**9**, **10**) substituieren. Versuche zur Eliminierung der Se -Brücke in **2** mittels Anilin führten nicht nur zu dem 1,2,4,3,5-Diselenaazadiborolidin **11**, sondern es wird auch die Se_2 -Brücke substituiert, so daß Nebenprodukte auftreten.



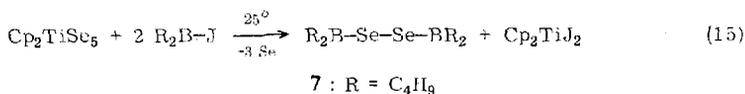
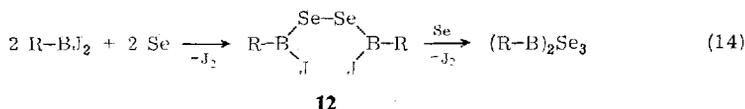
Für Substitutionen am Bor bietet sich das gut zugängliche **4** an. In einer Redox-Umsetzung nach Gl. (12) erfolgt mit Dimethyldisulfan jedoch die Zerstörung des

Ringes unter Bildung von Tris(methylthio)boran, Selen und Jod. Analog dazu setzt sich **4** mit Brom nicht zum gewünschten **8**, sondern zu Tribromboran, Selen und Jod um. Es zeigt sich somit, daß durch den nucleophilen Angriff von Dimethylsulfan bzw. Brom am Bor neben der B...J- auch die B...Se-Bindung gespalten wird.



Mechanismus der Ringbildung

Die Redox-Reaktionen nach Gl. (2) und (3) verlaufen unter elektrophilem Angriff der Boran-Komponente am Selen ab, wodurch im ersten Schritt die sterisch günstige Diboryldiselenan-Einheit entsteht. Einen Beweis für die bevorzugte Bildung von **12** sehen wir in dem Reaktionsablauf der Umsetzung von Cp_2TiSe_5 mit $\text{R}_2\text{B}-\text{J}$ ($\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$), der zur Synthese von **7** führt. Dieses nach Gl. (15) unter milden Reaktionsbedingungen dargestellte gelbe Diboryldiselenan zerfällt thermisch unter Abspaltung von Selen und BR_3 nach Gl. (6) in das Fünfringsystem $(\text{R}-\text{B})_2\text{Se}_3$. Unter Berücksichtigung dieses Befundes kann nun die Bildung von **1** nach Gl. (1) zwanglos erklärt werden: Im ersten Schritt wird $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{B}$ unter Eliminierung von Buten zu $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{BH}$ dehydroboriert, das mit Selen zu **7** reagiert. Infolge der drastischen Reaktionsbedingungen tritt dann der Zerfall von **7** nach Gl. (6) ein. Auch für die Bildung von **6** nach Gl. (4) kann angenommen werden, daß zunächst das entsprechende Diboryldiselenan entsteht, welches analog zu **7** nach Gl. (6) in den Fünfring zerfällt. Das dabei gebildete Trialkylboran ($\text{R}=\text{C}_3\text{H}_7$) setzt sich unter den gewählten Reaktionsbedingungen mit Selen nur in geringem Umfang nach Gl. (1) zum Triselenadiborolan um.



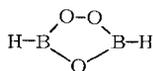
Die Synthese von **8** nach Gl. (8) verläuft vermutlich über cyclische Zwischenprodukte der Zusammensetzung $\text{Br}-\text{BSe}_5$ bzw. $(\text{Br}-\text{B})_2\text{Se}_{10}$, aus denen unter Abgabe von Selen $(\text{Br}-\text{B})_2\text{Se}_3$ entsteht. Bei den analogen Umsetzungen von Cp_2TiS_5 mit BBr_3 zur Darstellung des Trithiadiborolan-Systems konnten neben polymerem Schwefel auch geringe Mengen der neuen Schwefelmodifikation¹⁰⁾ S_7 isoliert werden. Dieser Befund spricht für das intermediäre Auftreten von cyclischen Produkten der Formel $\text{Br}-\text{BS}_5$ bzw. $(\text{Br}-\text{B})_2\text{S}_{10}$.

¹⁰⁾ W. Siebert und F. Riegel, unveröffentlichte Ergebnisse; bezügl. S_7 s. M. Schmidt, B. Block, H. D. Block, H. Köpf und E. Wilhelm, Angew. Chem. **80**, 660 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 632 (1968).

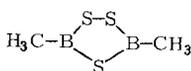
Struktur und Bindungsverhältnisse

Wie einleitend schon angedeutet, führen wir die geringe thermische Stabilität des (wahrscheinlich) planaren Bor-Selen-Sechsrings auf die vorhandene Ringspannung zurück. Schon im planaren $(R-BS)_3$ -System sollte aufgrund der ungewöhnlichen Winkelaufweitung¹¹⁾ am Bor auf 138° bei $R=Br$ ein gespanntes System vorliegen.

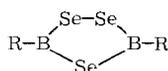
Für die Struktur des Triselenadiborolan-Systems sind C_{2v} - und C_2 -Symmetrie zu diskutieren, letztere nur dann, wenn die Geometrie der Ringbausteine H_2Se , „ H_2Se_2 “ und $R-BX_2$ erhalten bleibt. Es ist sehr wahrscheinlich, daß Triselenadiborolane ebenso wie Trioxadiborolan¹²⁾ und Dimethyltrithiadiborolan¹³⁾ planar vorliegen.

 C_{2v}

S-S = 2.076 Å
 B-S = 1.803 Å
 B-C = 1.569 Å

 C_{2v}

\angle SBS = 117.7°
 BSS = 101.5°
 BSB = 101.6°

 (C_{2v})

Infolge der unterschiedlichen Größe der 2p- und 4p-Orbitale sowie des Abstandes zwischen Bor und Selen kann eine zusätzliche Bindung, beruhend auf $(p \rightarrow p)_\pi$ -Wechselwirkung, wohl ausgeschlossen werden. Deshalb sollte die Stabilität des B_2Se_3 -Gerüsts gegenüber dem B_3Se_3 -Ring im wesentlichen auf der günstigen Geometrie des spannungsfreien Systems beruhen.

Herrn Dr. P. Binger, Max-Planck-Institut für Kohleforschung, Mülheim a. d. Ruhr, danken wir für die Überlassung von Dipropylboran.

Der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie sind wir für die Gewährung eines Doktoranden-Stipendiums zu großem Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Die Darstellung der Ausgangsverbindungen *Dijodmethylboran*¹⁴⁾, *Cyclohexylboran*¹⁵⁾, *Dimethylsulfan-Boran*¹⁶⁾, *Dibutyljodboran*¹⁷⁾ und *Dicyclopentadienylitanpentaselenid*¹⁸⁾ erfolgte nach den Literaturvorschriften. *Tribromboran* wurde von der Firma Schuchardt, Ottobrunn, bezogen. Die Empfindlichkeit der Bor-Selen-Verbindungen gegenüber protonenaktiven Agentien erfordert ihre Darstellung und Handhabung unter trockener Stickstoffatmosphäre. Die verwendeten Lösungsmittel wurden entsprechend getrocknet. Die Aufnahme der 1H -NMR-Spektren erfolgte mit einem A-60 Gerät der Firma Varian bei gewöhnlicher Arbeitstemperatur. Als externer Standard diente Tetramethylsilan, als Lösungsmittel Schwefelkohlenstoff.

Die Darstellung der *3,5-Diphenyl*¹⁹⁾- und der *3,5-Dijod-1,2,4,3,5-triselenadiborolan*⁷⁾-Verbindungen (3, 4) ist schon beschrieben worden.

¹¹⁾ Z. V. Zvonkova, Soviet Phys. Cryst. **3**, 569 (1959).

¹²⁾ F. A. Grimm und R. F. Porter, Inorg. Chem. **8**, 731 (1969).

¹³⁾ H. M. Seip, R. Seip und W. Siebert, Acta Chem. Scand., im Druck.

¹⁴⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. Organometal. Chem. **11**, 399 (1968).

¹⁵⁾ *in situ* dargestellt durch Umsetzung von $(CH_3)_2S \cdot BH_3$ mit Cyclohexen; s. hierzu Lit.¹⁶⁾ sowie H. C. Brown und G. J. Klender, Inorg. Chem. **1**, 204 (1962).

¹⁶⁾ J. Beres, A. Dodds, A. J. Morabito und R. M. Adams, Inorg. Chem. **10**, 2072 (1971).

¹⁷⁾ H. Hartmann und K.-H. Birr, Z. Anorg. Allg. Chem. **299**, 174 (1959).

¹⁸⁾ H. Köpf, B. Block und M. Schmidt, Chem. Ber. **101**, 272 (1968).

¹⁹⁾ M. Schmidt, W. Siebert und F. Rittig, Chem. Ber. **101**, 281 (1968).

3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-triselenadiborolan (2): Zu 2.36 g rotem Selen (30.0 mmol) wurden 5.6 g $\text{CH}_3\text{-BJ}_2$ (20.0 mmol) getropft, worauf eine exotherme Jodausscheidung eintrat. Nach 5 stdg. Erhitzen auf 90–100° wurden 20 ml CS_2 zugefügt, Jod mit Hg gefällt und HgJ_2 mittels Umkehrfritte abgetrennt. Die Aufarbeitung des Filtrats ergab bei 98–99°/10 Torr 2.4 g **2** (83%) als gelbe Flüssigkeit.

$\text{C}_2\text{H}_6\text{B}_2\text{Se}_3$ (288.6) Ber. C 8.32 H 2.10
Gef. C 8.41 H 2.18 Mol.-Masse 259 (kryoskop. in Benzol)

3,5-Dicyclohexyl-1,2,4,3,5-triselenadiborolan (5)

a) 0.8 g ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-BH}_2$)₂ (4.42 mmol) und 2.1 g rotes Selen (26.5 mmol) wurden 5 h auf 185° erhitzt. Die Destillation bei 145–150°/0.1 Torr ergab 1.4 g **5** (75%) als gelbes Öl. Rückstand 1.25 g Se.

b) 1.68 g Cyclohexen (20.0 mmol) wurden zu 1.56 g $(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdot\text{BH}_3$ (20.0 mmol) in 20 ml CS_2 gegeben. Nach Zugabe von 2.37 g rotem Selen (30.0 mmol) wurde CS_2 abdestilliert und 4 h auf 180° aufgeheizt. Die anschließende Destillation ergab 3.2 g **5** (75%), als Rückstand verblieben 0.5 g Se.

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{Se}_3$ (424.8) Ber. C 33.92 H 5.22 Se 55.76 Gef. C 34.81 H 5.31 Se 54.95

3,5-Dipropyl-1,2,4,3,5-triselenadiborolan (6)

a) 11 stdg. Erhitzen von 7.2 g Dipropylboran (73.7 mmol) und 5.8 g Selen (73.7 mmol) auf 120–130° führte zu einem gelben Reaktionsgemisch, dessen Destillation 4.1 g Tripropylboran (80%, Sdp. 56–59°/20 Torr), 6.4 g **6** als gelborangefarbenes Öl (76%, Sdp. 78°/0.1 Torr) und als Rückstand 0.95 g graues Selen (65%, bez. auf Gl. (6)) ergab.

$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{B}$ (140.1) Ber. C 77.17 H 15.11 Gef. C 75.97 H 15.03

6: $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{B}_2\text{Se}_3$ (344.7) Ber. C 20.91 H 4.09 Se 68.72 Gef. C 19.52 H 3.96 Se 68.3

b) Das unter a) gebildete Tripropylboran (3 g, 21.5 mmol) wurde mit 2.56 g Selen (32.4 mmol) 11 h bei 120° gerührt und danach durch Destillation 0.25 g **6** (6.7%) isoliert (gef. Se 68.1%).

Bis(dibutylboryl)diselenan (7): Zu 5.7 g Cp_2TiSe_5 (10.0 mmol) in 20 ml CS_2 wurden 5.0 g Dibutyljodboran (20.0 mmol) in 50 ml CS_2 getropft und 100 h bei 20° gerührt. Nach Abtrennen von 4.8 g $\text{Cp}_2\text{TiJ}_2 + \text{Se}$ konnten bei 46°/0.1 Torr wenig Tributylboran und bei 83°/0.1 Torr 1.2 g **7** (30%) isoliert werden.

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{Se}_2$ (408.0) Ber. C 47.10 H 8.89 Se 38.70 Gef. C 47.35 H 8.24 Se 38.13

Thermische Zersetzung von 7: 0.98 g **7** (2.4 mmol) wurden 4 h auf 130° erhitzt, wobei geringe Selenabscheidung auftrat. Durch 1 stdg. Erhitzen auf $\approx 200^\circ$ bildete sich schwarzes Selen. Die Destillation ergab bei 91–94°/10 Torr Tributylboran, identifiziert als $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{B}\cdot\text{NC}_5\text{H}_5$ -Addukt, sowie bei 91°/0.1 Torr ein gelborangefarbenes Öl: 0.2 g **1** (45%).

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{B}_2\text{Se}_3$ (372.7) Ber. Se 63.55 Gef. Se 62.5

3,5-Dibrom-1,2,4,3,5-triselenadiborolan (8): Zu einer Suspension von 5.7 g Cp_2TiSe_5 (10.0 mmol) in 20 ml CS_2 wurden unter Eiskühlung 2.5 g BBr_3 (10.0 mmol) in 10 ml CS_2 gegeben. Das gebildete rot-violette Cp_2TiBr_2 wurde abfiltriert. Die Destillation des Filtrates ergab 1 g gelborangefarbenes Öl (50%), Sdp. 60°/0.1 Torr.

$\text{B}_2\text{Br}_2\text{Se}_3$ (418.3) Ber. Br 38.20 Se 56.63 Gef. Br 38.0 Se 55.75

2,3,4,5-Tetramethyl-1,3,4,2,5-selenadiazadiborolidin (9): Zu 2.3 g **2** (8.0 mmol) in 35 ml Benzol wurden 0.48 g *N,N'*-Dimethylhydrazin (8.0 mmol) in 20 ml Hexan gegeben, wobei sogleich rotes Selen ausfiel. Bis zum Abklingen der H_2Se -Entwicklung wurde das Reaktions-

gemischt unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung ergab ein gelbliches Öl, 1.4 g (79%), Sdp. 42°/0.1 Torr; ¹H-NMR (Benzol): -0.25 (s, 3), -2.28 ppm (s, 3). — MS: *m/e* 190 (M⁺, 100%), 135 (35%), 109 (88%), 82 (35%), 55 (36%).

C₄H₁₂B₂N₂Se (188.7) Ber. C 25.46 H 6.40 N 14.84 Se 41.83
Gef. C 26.11 H 6.78 N 14.95 Se 40.9

3,4-Dimethyl-2,5-dipropyl-1,3,4,2,5-selenadiazadiborolidin (10): 1.4 g **6** (4.0 mmol) und 0.24 g *N,N'*-Dimethylhydrazin (4.0 mmol) wurden in 30 ml Hexan 2 h auf 70° erhitzt und danach aufgearbeitet: 0.75 g **10** (75%) als hellgelbes Öl, Sdp. 62°/0.1 Torr; 0.31 g Se (97%). ¹H-NMR (Benzol): -0.5 bis -1.42 (m, 7), -2.43 (s, 3) ppm. — MS: *m/e* 246 (M⁺, 35%), 167 (63%), 163 (39%), 42 (100%).

C₈H₂₀B₂N₂Se (244.8) Ber. C 39.25 H 8.23 N 11.44 Se 32.24
Gef. C 39.96 H 8.17 N 11.05 Se 31.80

4-Phenyl-3,5-dipropyl-1,2,4,3,5-diselenaazadiborolidin (11): 2.65 g **6** (7.7 mmol) und 0.72 g Anilin (7.7 mmol) wurden in je 25 ml Benzol gelöst und gleichzeitig innerhalb 0.5 h in 15 ml Benzol getropft. Es trat eine gelbrote Trübung auf, nach 1 h fiel rotes Selen aus. Nach 20stdg. Erhitzen unter Rückfluß war die H₂Se-Entwicklung beendet. Die Destillation ergab bei 80–100°/0.1 Torr ein gelbes Öl, welches zweimal zur Abtrennung von Nebenprodukten destilliert wurde. Sdp. 128–130°/17 Torr, Ausb. 1.3 g (47%). ¹H-NMR (CS₂): -0.75 bis -1.80 (m, 14), -6.70 bis -7.33 (m, 5) ppm.

C₁₂H₁₉B₂NSe₂ (356.8) Ber. C 40.39 H 5.37 N 3.93 Se 44.26
Gef. C 40.95 H 5.58 N 3.91 Se 43.4
Mol.-Masse 333 (kryoskop. in Benzol)

Umsetzung von 4 mit Dimethyldisulfan: Zu 2.56 g **4** (5 mmol) in 20 ml CS₂ wurden 0.47 g Dimethyldisulfan (5 mmol) in 5 ml CS₂ getropft, wobei Jod- und Selenbildung auftraten. Nach 1stdg. Rühren wurden CS₂, J₂ und B(SCH₃)₃ i. Vak. entfernt. Die Destillation des Rückstandes ergab 1.5 g **4** (2.9 mmol), Sdp. 118–120°/0.1 Torr, und 0.39 g Se als Rückstand. B(SCH₃)₃ wurde ¹H-NMR-spektroskopisch identifiziert.

Umsetzung von 4 mit Brom: 0.75 g Br₂ (4.68 mmol) in 10 ml CS₂ wurden zu 2.4 g **4** (4.68 mmol) in 10 ml CS₂ gegeben. Nach Entfernen der flüchtigen Komponenten konnten 0.8 g **4** (1.5 mmol) bei 120–122°/0.1 Torr isoliert werden. Der Rückstand enthielt neben elementarem Selen ein polymeres B-Se-Produkt. In der Falle konnte BBr₃ nachgewiesen werden.

[424/72]