

Synthese und Charakterisierung neuer S- und Se-haltiger Borheterocyclen: 1,2,4,6,3,5-Thiatriazadiborinane, 1,4,2,6,3,5-Thiaselenadiazadiborinane und 1,2,3-Diselenaborole

Carl Habben und Anton Meller*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 3. Mai 1985

3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-dithiazadiborolidine **1** reagieren mit Schwefeldiimiden unter Ersatz der Disulfanbrücke zu 1,2,4,6,3,5-Thiatriazadiborinanen (**2a–c**). Ein bemerkenswert stabiles Derivat dieses Heterocyclen, substituiert mit zwei *N-tert*-Butylschwefeldiimid-Resten (**4**), erhält man durch Umsetzung von 3,5-Dibrom-4-phenyl-1,2,4,3,5-dithiazadiborolidin (**3**) mit *N-tert*-Butyl-*N'*-(trimethylsilyl)schwefeldiimid. 1,2,4,3,5-Triselenadiborolan **5a** ergibt mit Schwefeldiimiden 1,4,2,6,3,5-Thiaselenadiazadiborinane (**6a–c**). 1,2,3-Diselenaborole (**7a–c**) bilden sich bei der Umsetzung von 3,5-Dialkyl-1,2,4,3,5-triselenadiborolanen **5a–c** mit 3-Hexin. Die ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C -, ^{29}Si -, ^{77}Se -NMR- und die Massenspektren werden diskutiert.

Synthesis and Characterization of Novel S- and Se-containing Boron Heterocycles: 1,2,4,6,3,5-Thiatriazadiborinanes, 1,4,2,6,3,5-Thiaselenadiazadiborinanes, and 1,2,3-Diselenaboroles

3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-dithiazadiborolidines **1** react with sulfur diimides by replacement of the disulfane bridge and formation of 1,2,4,6,3,5-thiatriazadiborinanes (**2a–c**). A remarkable stable derivative of this heterocycle substituted by two *N-tert*-butylsulfur diimide groups (**4**) is formed by the reaction of 3,5-dibromo-4-phenyl-1,2,4,3,5-dithiazadiborolidine (**3**) with *N-tert*-butyl-*N'*-(trimethylsilyl)sulfur diimide. 1,2,4,3,5-Triselenadiborolane **5a** reacts with sulfur diimides to give 1,4,2,6,3,5-thiaselenadiazadiborinanes (**6a–c**). 1,2,3-Diselenaboroles (**7a–c**) are formed by the reaction of 3,5-dialkyl-1,2,4,3,5-triselenadiborolananes **5a–c** with 3-hexyne. The ^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{29}Si , ^{77}Se NMR and mass spectra are discussed.

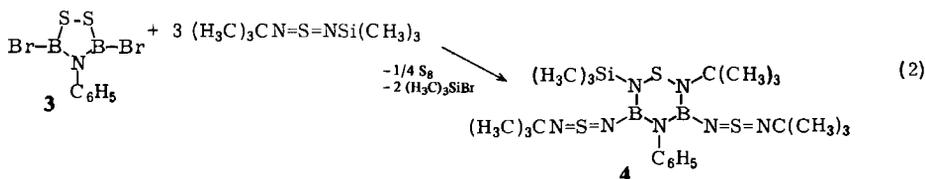
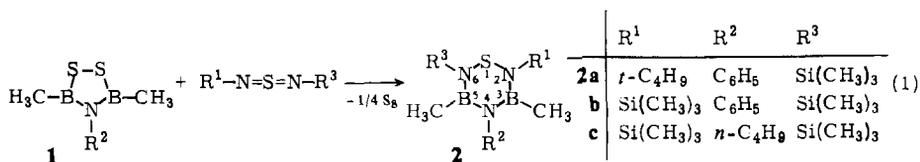
Wie kürzlich gezeigt wurde^{1,2)}, reagieren 1,2,4,3,5-Trithiadiborolane mit Schwefeldiimiden unter Bildung von 1,4,2,6,3,5-Dithiadiazadiborinanen. 3,5-Dibrom-1,2,4,3,5-trithiadiborolan reagiert mit Alkinen zu Derivaten des 3-Brom-1,2,3-dithiaborol-Systems^{3,4)}. Zwischen 3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan und Alkinen wurde keine Reaktion beobachtet.

Folglich war es von Interesse, die Umsetzung von 1,2,4,3,5-Dithiazadiborolidinen und von 1,2,4,3,5-Triselenadiborolanen mit Schwefeldiimiden zu untersuchen. Es stellt sich die Frage, ob die Disulfan- bzw. Diselenanbrücke dieser Verbindungen durch die NSN-Sequenz unter Bildung neuer Heterocyclen ausgetauscht werden kann. Da Si–N-Bindungen unter milden Bedingungen durch Halogenborane gespalten werden^{5,6)}, wurde auch ein 3,5-Dibrom-1,2,4,3,5-dithi-

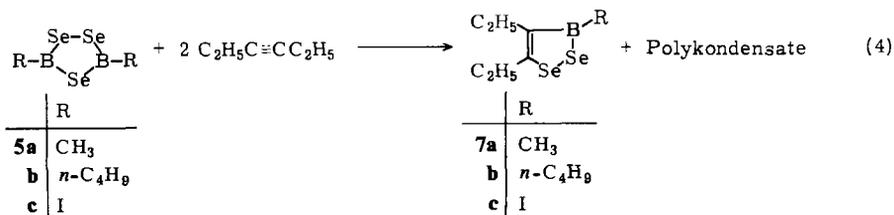
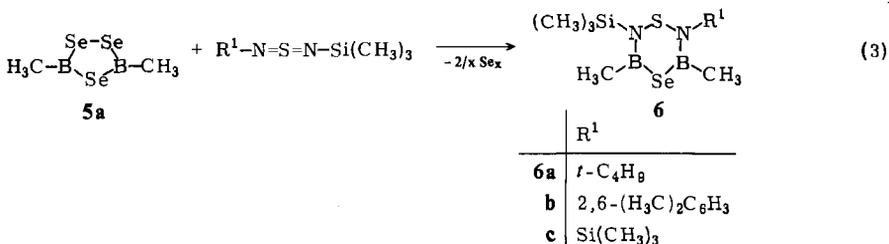
azadiborolidin als Edukt eingesetzt. Ferner sollte die Reaktivität des 1,2,4,3,5-Triselenadiborolan-Systems gegenüber Alkinen, wie 3-Hexin, geklärt werden.

Ergebnisse und Diskussion

3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-dithiazadiborolidine **1** reagieren mit Schwefeldiimiden unter Ersatz der Disulfangruppe zu Derivaten **2a–c** des bisher unbekanntenen 1,2,4,6,3,5-Thiatriazadiborinans. Mit 3,5-Dibrom-4-phenyl-1,2,4,3,5-dithiazadiborolidin (**3**) setzt sich *N-tert-Butyl-N'*-(trimethylsilyl)schwefeldiimid sowohl unter Ersatz der Disulfangruppierung als auch unter Si–N-Bindungsspaltung zu einem neuartigen thermisch ungewöhnlich stabilen 1,2,4,6,3,5-Thiatriazadiborinan-Derivat **4** mit zwei exocyclischen *N-tert-Butylschwefeldiimid-Gruppen um.*



3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-triselenadiborolan (**5a**) reagiert mit Schwefeldiimiden unter Ersatz der Diselenangruppe und Bildung von 1,4,2,6,3,5-Thiaselenadiazadiborinanen **6**.



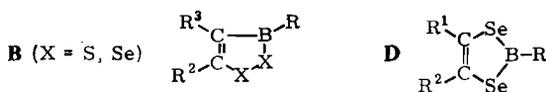
Aus 3,5-Dialkyl-1,2,4,3,5-triselenadiborolanen **5a, b** und 3-Hexin erhält man die Se-Analogen **7a, b** des 1,2,3-Dithiaborolsystems (Gl. 4). Ein halogensubstituiertes 1,2,3-Diselenaborol, **7c**, konnte durch Umsetzung von 3,5-Diidod-1,2,4,3,5-trisele-nadiborolan (**5c**) mit 3-Hexin hergestellt werden.

Spektren

Massenspektren: Eine Gegenüberstellung von MS-Daten vergleichbarer 1,2,6,3,5-Thiadiazadiborinane (**A**) zeigt ein deutliches Absinken der relativen Intensität des Molekül-Ions beim Übergang von $X = \text{NC}_6\text{H}_5$, über $X = \text{S}$ (Daten aus Lit.⁴⁾ zu $X = \text{Se}$. Bei Einführung anderer Reste R^2 ergeben sich Substituenteneffekte, wie ein Vergleich der MS-Daten von **2b** und **c** andeutet. Treten an die Stelle der borständigen Methylgruppe *N-tert*-Butylschwefeldiimid-Reste, sinkt erwartungsgemäß die relative Intensität von M^+ in **4** auf 5%. Ein direkter Vergleich massenspektroskopischer Daten von Derivaten des 1,2,3-Diselenaborols (**B**) mit denen des entsprechenden Schwefelsystems (wie in Tab. 1) ist derzeit aufgrund verschiedener Substitution noch nicht möglich. Die rel. Int. von M^+ in **7a** ($\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$) beträgt 37% und liegt in derselben Größenordnung wie die von M^+ des 3-Butyl-4-methyl-5-propyl-1,2,3-dithiaborols⁴⁾ ($\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$, $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = n\text{-C}_3\text{H}_7$; 34%). Die rel. Int. des 3-Butylderivats **7b** ($\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$) liegt dagegen deutlich darunter (11%), ebenso bei $X = \text{S}$, $\text{R} = \text{Br}$, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ (63%)⁴⁾ und $X = \text{Se}$, $\text{R} = \text{I}$, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ (27%).

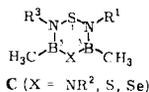
Tab. 1. Ausgewählte MS-Daten

$\begin{array}{c} \text{R}^2 \quad \text{N} \quad \text{S} \quad \text{N} \quad \text{H}^1 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{B} \quad \text{X} \quad \text{B} \quad \text{C} \quad \text{H}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{A} \quad (\text{X} = \text{NR}^2, \text{S}, \text{Se}) \end{array}$	R^1	R^2	R^3	$\text{M}^+/\text{Int.}$ [Basispeak]		
				$\text{X} = \text{NR}^2$	S	Se
	<i>t</i> -C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	Si(CH ₃) ₃	333/40 [277] (2a)	274/24 [73]	322/2 [73] (6a)
	2,6-(H ₃ C) ₂ C ₆ H ₃		Si(CH ₃) ₃		322/53 [149]	370/16 [145] (6b)
	Si(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	Si(CH ₃) ₃	349/83 [230] (2b)	290/32 [212]	338/3 [98] (6c)
	Si(CH ₃) ₃	<i>n</i> -C ₄ H ₉	Si(CH ₃) ₃	329/30 [73] (2c)		



¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: 1,2,6,3,5-Thiadiazadiborinane, dargestellt aus unsymmetrischen Schwefeldiimiden ($\text{R}^1 \neq \text{R}^3$), zeigen mit $\text{X} = \text{NR}^2$ und Se, ebenso

wie bei $X = S^2$, im 1H -NMR-Spektrum für die borständigen Methylgruppen zwei Singulets im Intensitätsverhältnis 1:1. In den ^{13}C -NMR-Spektren von Thiadiazadiborinanen **C** treten die Signale für die borständige CH_3 -Gruppe beim Übergang von $X = NR^2$ über $X = S$ (Daten aus Lit.⁴⁾ zu $X = Se$ deutlich tieffeldverschoben auf (Tab. 2).

Tab. 2. ^{13}C -NMR-Spektren ausgewählter Verbindungen

R^1	R^2	R^3	$X = NR^2$	^{13}C -NMR (BCH ₃)		
				δ [ppm]	S δ [ppm]	Se δ [ppm]
<i>t</i> -C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	Si(CH ₃) ₃	3-CH ₃	3.24	7.36	9.5
			5-CH ₃	5.98	10.79	12.8
2,6-(H ₃ C) ₂ C ₆ H ₃		Si(CH ₃) ₃	3,5-CH ₃		5.48	7.33
					8.43	10.55
Si(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	Si(CH ₃) ₃	3,5-CH ₃	3.47	8.37	10.53

Tab. 3. ^{11}B - und ^{29}Si -NMR-Werte ausgewählter Verbindungen

R^1	R^2	R^3	Kern	NMR		
				$X = NR^2$ δ [ppm]	S δ [ppm]	Se δ [ppm]
<i>t</i> -C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	Si(CH ₃) ₃	^{11}B	37.9	52.6	53.9
			^{29}Si	10.06	14.3	14.49
2,6-(H ₃ C) ₂ C ₆ H ₃		Si(CH ₃) ₃	^{11}B		51.2	53.5
			^{29}Si		14.54	14.77
Si(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	Si(CH ₃) ₃	^{11}B	37.5	52.6	56.3
			^{29}Si	10.39	14.3	14.68
Si(CH ₃) ₃	<i>n</i> -C ₄ H ₉	Si(CH ₃) ₃	^{11}B	36.9		
			^{29}Si	9.65		

Besonders bemerkenswert ist das 1H -NMR-Spektrum des Thiatriazadiborinans **4**, das für die drei *tert*-Butylgruppen drei Singulets unterschiedlicher chemischer Verschiebung im Intensitätsverhältnis 1:1:1 zeigt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist ebenfalls eine Unterscheidung zwischen drei *tert*-Butylgruppen möglich.

Die 1H -NMR-Spektren der Verbindungen **7 a – c** weisen auf zwei unterschiedlich gebundene Ethylgruppen ($C-CH_3$, zwei Triplets; $=C-CH_2-$ zwei Quadruplets) hin und schließen schon dadurch eine symmetrische Anordnung der Se-Atome wie in **D** aus.

Auch die ^{13}C -NMR-Spektren schließen diese Struktur aus, da im Bereich doppelt gebundenen Kohlenstoffs zwei Signale registriert werden ($R^1 = R^2 = C_2H_5$).

	R	B— $\overset{ }{\text{C}}=$	Se— $\overset{ }{\text{C}}=$
7a	CH ₃	148.7	178,87
7b	<i>n</i> -C ₄ H ₉	149.1	178.9
7c	I	153.2	182.9

¹¹B-, ²⁹Si- und ⁷⁷Se-NMR-Spektren: 1,2,6,3,5-Thiadiazadiborinane: Für X = S (Lit.⁴⁾) liegen die ¹¹B- und ²⁹Si-NMR-Daten jeweils in einem kleinen Bereich beisammen. Beim Übergang zu X = Se ist nur eine geringe Tieffeldverschiebung festzustellen (Tab. 3).

Auffällig ist aber die deutliche Hochfeldverschiebung, wenn X = NR² ist.

Erwartungsgemäß⁷⁾ führt die Einführung eines Stickstoff-Substituenten am Bor in **4** zu einer deutlichen Hochfeldverschiebung (auf 26.2 ppm); im ²⁹Si-NMR-Spektrum ergibt sich dabei nur eine geringe Hochfeldverschiebung. Die für die 1,2,3-Diselenaborole **7a, b** gefundenen ¹¹B-NMR-Werte liegen mit 69.6 und 71.9 ppm um ca. 10 ppm zu tieferem Feld verschoben, verglichen mit den bekannten 3-Butyl-1,2,3-dithiaborolen⁴⁾. Wird R = I (**7c**), führt dies zu einer erheblichen Hochfeldverschiebung.

Die ⁷⁷Se-NMR-Spektren der dargestellten 1,2,3-Diselenaborole weisen je zwei Signale im Intensitätsverhältnis 1:1 auf, von denen eines aufgrund seiner starken Verbreiterung dem borständigen Selenatom zugeordnet werden kann:

	C—Se	B—Se
7a	611.1	433.6
7b	610.3	434.7
7c	299.3	72.6

Dem ⁷⁷Se-Spektrum des 3-Methyl-1,2,3-diselenaborols **7a** kann eine Kopplungskonstante $J_{\text{SeSe}} = 45.2$ Hz entnommen werden. Damit kann die Struktur des 1,2,3-Diselenaborolsystems als bewiesen angesehen werden.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie*. Teilbereiche wurden auch von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* gefördert.

Experimenteller Teil

C-, H-, B- und N-Bestimmungen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen. — NMR-Spektren (Solvens/Standard): ¹H (CH₂Cl₂/TMS int.): Bruker WP 80 SY, ¹¹B (CDCl₃/BF₃·O(C₂H₅)₂ ext.), ¹³C-, ²⁹Si- (CDCl₃/TMS int.), ⁷⁷Se(CDCl₃/Se(CH₃)₂): Bruker AM 250. — Massenspektren: 70 eV, Varian MAT-CH 5-Spektrometer. Molekülpeaks sind durch Feldionisation gesichert.

Ausgangsverbindungen: 3,5-Dimethyl-4-phenyl-1,2,4,3,5-dithiazadiborolidin (**1**, R² = Ph)⁸⁾, 3,5-Dibrom-4-phenyl-1,2,4,3,5-dithiazadiborolidin (**3**)²⁾, *N*-*tert*-Butyl-, *N*-(2,6-Dimethylphenyl)-*N'*-(trimethylsilyl)schwefeldiimid⁹⁾, Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid¹⁰⁾, 3,5-Dimethyl- (**5a**) und 3,5-Dibutyl- (**5b**)¹¹⁾ sowie 3,5-Diiod-1,2,4,3,5-triselenadiborolan (**5c**)¹²⁾ wurden nach Literaturangaben hergestellt.

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit unter N₂ und in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt.

Tab. 4. Spektroskopische Daten (NMR: ^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{29}Si , ^{77}Se ; MS) der dargestellten Verbindungen

	MS m/z $M^+/\text{Int.}$ [Basis- peak]		^1H δ [ppm]	Int.		^{13}C	^{11}B δ [ppm]	^{29}Si	^{77}Se
2a	333/40 [277]	BCH ₃	0.13 (s)	[3H]		3.24	37.9		
		BCH ₃	0.28 (s)	[3H]		5.98			
		Si(CH ₃) ₃	0.29 (s)	[9H]		2.26		10.06	
		<i>t</i> -C ₄ H ₉	1.35 (s)	[9H]		31.96			
		C ₆ H ₅	6.93–7.26 (br)	[5H]		124.62			
						128.40			
						129.03			
						148.64			
2b	349/83 [230]	BCH ₃	0.15 (s)	[6H]		3.47	37.5		
		Si(CH ₃) ₃	0.28 (s)	[18H]		2.16		10.39	
		C ₆ H ₅	6.92–7.35 (br)	[5H]		124.71			
						128.45			
						129.03			
						148.33			
2c	329/30 [73]	Si(CH ₃) ₃	0.25 (s)	[18H]		2.32	36.9	9.65	
		BCH ₃	0.48 (s)	[6H]		14.01			
		<i>n</i> -C ₃ H ₇	0.93–1.46 (br)	[7H]		20.24			
		NCH ₂	3.25 (t)	[2H]		36.38			
						46.01			
4	537/5 [119]	Si(CH ₃) ₃	0.27 (s)	[9H]	Si(CH ₃) ₃	1.99	26.2	10.71	
		<i>t</i> -C ₄ H ₉	1.23 (s)	[9H]	C(CH ₃) ₃	29.85			
		<i>t</i> -C ₄ H ₉	1.25 (s)	[9H]	C(CH ₃) ₃	30.05			
		<i>t</i> -C ₄ H ₉	1.37 (s)	[9H]	C(CH ₃) ₃	31.78			
					C(CH ₃) ₃	58.18			
					C(CH ₃) ₃	60.89			
					C(CH ₃) ₃	61.11			
						125.36			
						128.58			
						130.29			
				145.14					
		C ₆ H ₅	6.88–7.18 (br)	[5H]					
6a	322/2 [73]	Si(CH ₃) ₃	0.37 (s)	[9H]		3.22	53.9	14.49	
		BCH ₃	0.92 (s)	[3H]		9.5			164.8
		BCH ₃	1.04 (s)	[3H]		12.8			
		<i>t</i> -C ₄ H ₉	1.44 (s)	[9H]	C(CH ₃) ₃	32.26			
					C(CH ₃) ₃	61.81			
6b	370/16 [145]	Si(CH ₃) ₃	0.22 (s)	[9H]		1.96	53.5	14.77	
		BCH ₃	0.48 (s)	[3H]		7.33			
		BCH ₃	1.00 (s)	[3H]		10.55			95.6
		C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂	2.15 (s)	[6H]		19.16			
		C ₆ H ₃	7.07–7.18 (br)	[3H]		126.40			
						127.91			
				128.22					
				134.07					
6c	338/3 [98]	Si(CH ₃) ₃	0.33 (s)	[18H]		2.39	56.3	14.68	
		BCH ₃	0.91 (s)	[6H]		10.53			119.6

Tab. 4 (Fortsetzung)

	MS <i>m/z</i> M ⁺ /Int. [Basis- peak]		¹ H δ [ppm]	Int.		¹³ C δ [ppm]	¹¹ B δ [ppm]	²⁹ Si	⁷⁷ Se	
7a	268/37 [162]	BCH ₃	0.86 (s)	[3 H]		7.2	—	—		
		CH ₃	0.99 (t) ^{a)}	[3 H]		15.46			433.6	
		CH ₃	1.22 (t) ^{a)}	[3 H]		15.75			611.1	
		CH ₂	2.36 (q) ^{a)}	[2 H]		25.34			(1:1)	
		CH ₂	2.65 (q) ^{a)}	[2 H]		27.70				
						= C ^B = C	148.7 178.87			
7b	308/11 [41]	CH ₃	0.95 (t) ^{a)}	[3 H]	H ₃ CC ₃ H ₇	13.97	71.9	—		
		CH ₃	1.04 (t) ^{a)}	[3 H]	H ₃ CCH ₂	15.65			434.7	
					H ₃ CCH ₂	15.82			610.3	
		CH ₂				22.19			(1:1)	
		CH ₂				25.30				
		CH ₂				27.66				
		CH ₂				30.20				
						= C ^B = C	149.1 178.9			
7c	380/27 [82]	CH ₃	1.08 (t) ^{a)}			15.54	46.7	—	72.6	
		CH ₃	1.40 (t) ^{a)}			15.74			299.3	
		CH ₂	2.58 (q) ^{a)}			26.81			(1:1)	
		CH ₂	2.88 (q) ^{a)}			28.22				
						= C ^B = C	153.2 182.9			

a) ³J_{HH} = 7 Hz.

2-*tert*-Butyl-3,5-dimethyl-4-phenyl-6-(trimethylsilyl)- (2a), 3,5-Dimethyl-4-phenyl-2,6-bis(trimethylsilyl)- (2b) und 4-Butyl-3,5-dimethyl-2,6-bis(trimethylsilyl)-1,2,4,6,3,5-thiatriazadiborinan (2c): In eine Lösung von 5.0 g (24 mmol) 3,5-Dimethyl-4-phenyl-1,2,4,3,5-dithiazadiborolidin (1, R² = Ph) (für 2a, b) bzw. 5.0 g (27 mmol) 4-Butyl-3,5-dimethyl-1,2,4,3,5-dithiazadiborolidin (1, R² = *n*-C₄H₉) (für 2c) in 100 ml CCl₄ wurden 4.6 g (24 mmol) *N*-*tert*-Butyl-*N'*-(trimethylsilyl)schwefeldiimid (für 2a) bzw. 4.99 g (24 mmol; für 2b) bzw. 5.52 g (27 mmol; für 2c) Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid, gelöst in 25 ml CCl₄, getropft. Anschließend wurde 15 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abtrennen des Solvens und Destillation der öligen Rückstände im Hochvak. war eine Redestillation der Produkte erforderlich.

2-*tert*-Butyl-3,5-bis{[(*tert*-butylimino)-λ⁴-sulfanylidin]amino}-4-phenyl-6-(trimethylsilyl)-1,2,4,6,3,5-thiatriazadiborinan (4): Zu einer Lösung von 5.0 g (15 mmol) 3 in 150 ml *n*-Hexan wurden bei -70°C 9.48 g (45 mmol) *N*-*tert*-Butyl-*N'*-(trimethylsilyl)schwefeldiimid, gelöst in 50 ml *n*-Hexan, getropft. Danach wurde auf Raumtemp. gebracht und noch 24 h gerührt. Nach Dekantieren von ausgefallenem Niederschlag folgten die Abtrennung des Solvens und Destillation des hochviskosen Rückstandes im Hochvak. mit einer Luftbrücke (Luftbadtemperaturen zwischen 190 und 210°C).

Tab. 5. Präparative und analytische Daten der dargestellten Verbindungen^{a)} (FL. = Flüssigkeit)

Summenformel	Ausbeute [g/%]	Substanz	Molmassc ber.	Sdp. [°C] bei 0,01/mbar	C	H	B	N
2a C ₁₃ H ₂₉ B ₂ N ₃ SSi	1.5/19	gelbes Öl	333.19	116	Ber. 54.07 Gef. 51.94	8.80 6.3	6.49 7.18	
2b C ₁₄ H ₂₉ B ₂ N ₃ SSi ₂	1.2/14	gelbes Öl	349.27	114	Ber. 48.14 Gef. 47.74	8.37 8.10	6.19 6.15	12.03 11.3
2c C ₁₂ H ₁₃ B ₂ N ₃ SSi ₂	1.6/18	gelbrötfl. Fl.	329.28	89	Ber. 43.77 Gef. 42.78	10.10 9.92		
4 C ₂₁ H ₄₁ B ₂ N ₇ S ₃ Si	2.5/31	braunroter hochvisk. Feststoff	537.51	185	Ber. 46.93 Gef. 46.14	7.69 7.47	4.02 4.08	18.24 17.36
6a C ₉ H ₂₄ B ₂ N ₂ SSeSi	1.6/29	gelbe Fl.	321.04	85	Ber. 33.67 Gef. 35.38	7.54 8.18	6.73 6.84	8.72 9.09
6b C ₁₃ H ₂₄ B ₂ N ₂ SSeSi	1.5/23	gelbes Öl	369.08	124	Ber. 42.30 Gef. 42.86	6.53 6.74	5.86 5.87	7.59 7.84
6c C ₈ H ₂₄ B ₂ N ₂ SSeSi ₂	2/34	gelbe Fl.	337.12	82	Ber. 28.5 Gef. 29.2	7.18 7.31	6.41 6.55	8.31 8.44
7a C ₇ H ₁₃ BSe ₂	2.6/56	gelbes Öl	265.91	72	Ber. 31.62 Gef. 31.28	4.93 5.05	4.07 4.20	
7b C ₁₀ H ₁₉ BSe ₂	2.1/51	rotes Öl	307.99	81	Ber. 39.00 Gef. 43.45	6.22 6.64	3.51 3.90	
7c C ₆ H ₁₀ BISE ₂	0.8/22	braunes Öl	377.78	95	Ber. 2.86 Gef.		3.01	

^{a)} Die Abweichungen bei den CH-Analysen sind bei **2a** auf die Bildung von Borcarbid, bei **6a** und **7b** auf die große Hydrolyseempfindlichkeit zurückzuführen.

2-*tert*-Butyl-3,5-dimethyl-6-(trimethylsilyl)- (**6a**), 2-(2,6-Dimethylphenyl)-3,5-dimethyl-6-(trimethylsilyl)- (**6b**) und 3,5-Dimethyl-2,6-bis(trimethylsilyl)-1,4,2,6,3,5-thiaselenadiazaborinan (**6c**): In eine Lösung von 5.0 g (17 mmol) **5a** in 150 ml CCl₄ wurden unter Rühren 3.3 g (17 mmol) *N*-*tert*-Butyl-*N'*-(trimethylsilyl)- (für **6a**), 3.65 g (17 mmol) *N*-(2,6-Dimethylphenyl)-*N'*-(trimethylsilyl)- (für **6b**) bzw. 3.58 g (17 mmol) Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid (für **6c**), gelöst in 50 ml CCl₄, getropft. Die Reaktionsmischung wurde noch 24 h bei Raumtemp. gerührt, dann wurde filtriert, das Solvens abgezogen und im Hochvak. destilliert.

4,5-Diethyl-3-methyl- (**7a**), 3-Butyl-4,5-diethyl- (**7b**) und 4,5-Diethyl-3-iod-1,2,3-diselenaborol (**7c**): Eine Mischung aus 5.0 g (17 mmol) **5a** (für **7a**), 5.0 g (13 mmol) **5b** (für **7b**) bzw. 5.0 g (10 mmol) **5c** (für **7c**) und 2.85 g (35 mmol; für **7a**), 2.20 g (27 mmol; für **7b**) bzw. 1.6 g (20 mmol; für **7c**) 3-Hexin wurde 4 d unter Rückfluß gekocht. Nach Abtrennen des Solvens wird im Hochvak. destilliert.

-
- ¹⁾ C. Habben, A. Meller, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, J. Organomet. Chem. **288**, 1 (1985).
 - ²⁾ C. Habben und A. Meller, Z. Naturforsch., Teil B **39**, 1022 (1984).
 - ³⁾ M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, C. Habben und A. Meller, Z. Naturforsch., Teil B **38**, 1182 (1983).
 - ⁴⁾ C. Habben, W. Maringgele und A. Meller, Z. Naturforsch., Teil B **37**, 43 (1982).
 - ⁵⁾ H. Nöth, Z. Naturforsch., Teil B **16**, 618 (1961).
 - ⁶⁾ W. Haubold, H. G. Fehlinger und G. Frey, Z. Naturforsch., Teil B **36**, 157 (1981).
 - ⁷⁾ H. Nöth und B. Wrackmeyer, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1978.
 - ⁸⁾ D. Nölle, H. Nöth und T. Taeger, Chem. Ber. **110**, 1643 (1977).
 - ⁹⁾ I. Ruppert, U. Bastian und R. Appel, Chem. Ber. **108**, 2329 (1975).
 - ¹⁰⁾ O. J. Scherer und R. Weis, Z. Naturforsch., Teil B **25**, 1486 (1970).
 - ¹¹⁾ W. Siebert und F. Riegel, Chem. Ber. **106**, 1012 (1973).
 - ¹²⁾ M. Schmidt, W. Siebert und E. Gast, Z. Naturforsch., Teil B **22**, 557 (1967).

[94/85]