

# Organosubstituierte 2,5-Dihydro-1,2,5-selenasilaborole – Herstellung, Charakterisierung und $\pi$ -Komplexierung<sup>1)</sup>

Roland Köster<sup>\*a</sup>, Günter Seidel<sup>a</sup>, Roland Boese<sup>b</sup> und Bernd Wrackmeyer<sup>c</sup>

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung<sup>a</sup>,

Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim an der Ruhr

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen<sup>b</sup>,  
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth<sup>c</sup>,  
Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth

Eingegangen am 13. Mai 1988

Aus den Dichlor-Verbindungen  $\text{ClB}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)=\text{C}(\text{R})\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  [A: R = CH<sub>3</sub>; B: R = C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>] erhält man mit Na<sub>2</sub>Se die Fünfring-Verbindungen  $\text{C}_2\text{H}_5\text{BC}(\text{C}_2\text{H}_5)=\text{C}(\text{R})\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Se}$  [1a: R = CH<sub>3</sub>; 1b: R = C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>]. Aus A und Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> bilden sich 1a und [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiSe]<sub>2</sub> (2). 1a entsteht auch aus  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{BC}(\text{C}_2\text{H}_5)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{PC}_6\text{H}_5]_2$  [(3a)<sub>2</sub>] und Se neben (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P)<sub>n</sub> [(4)<sub>n</sub> mit n = 4–6] und (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P)<sub>4</sub>Se (5). – Mit S<sub>8</sub> erhält man aus (3a)<sub>2</sub> die Verbindungen  $\text{C}_2\text{H}_5\text{BC}(\text{C}_2\text{H}_5)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{S}$  (7a), (4)<sub>n</sub> (n = 4, 5) und (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P)<sub>4</sub>S (6). – 1a reagiert mit CH<sub>3</sub>OH unter H<sub>2</sub>Se-Abspaltung zum intramolekular assoziierten  $\text{CH}_3\text{O}\overline{\text{B}}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_2\overline{\text{O}}\text{CH}_3$  (8). 1a und Acetylaceton bilden  $\text{C}_2\text{H}_5\text{BC}(\text{C}_2\text{H}_5)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$  (9) und C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>B(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)SeSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)=CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) (10). 1:1-Additionsverbindungen entstehen aus 1a bzw. b mit Lewis-Säuren (1a-AlCl<sub>3</sub>, 1b-AlCl<sub>3</sub>) oder mit Lewis-Basen (Py-1a, Py-1b, TMP-1a). – 1a und b reagieren mit (Ligand)Übergangsmetal(0)-Verbindungen [Fe(CO)<sub>5</sub>, Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>, CDT-Ni] bzw. (Ligand)Übergangsmetal(I)-Verbindungen [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] thermisch oder photochemisch unter Bildung von  $\eta^4$ - $\pi$ -Komplexen [(OC)<sub>3</sub>Fe- $\eta^4$ -1a, (OC)<sub>3</sub>Ru- $\eta^4$ -1a, Ni( $\eta^4$ -1a)<sub>2</sub> (Röntgenstrukturanalyse), C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co- $\eta^4$ -1a, (OC)<sub>3</sub>Fe- $\eta^4$ -1b, (OC)<sub>3</sub>Ru- $\eta^4$ -1b, Ni( $\eta^4$ -1b)<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co- $\eta^4$ -1b]. Die MS- und NMR-Daten (<sup>1</sup>H, <sup>11</sup>B, <sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si, <sup>77</sup>Se) der neuen Verbindungen werden mit denen anderer C<sub>2</sub>SiEIB-Verbindungen (E = O, S, N, P) verglichen.

Organobor-Verbindungen mit der BSeSi-Atomgruppierung<sup>2)</sup> waren bisher unbekannt. Nach einem ersten Hinweis<sup>3)</sup> berichten wir jetzt über fünfgliedrige, einfach ungesättigte C<sub>2</sub>SiSeB-Heterocyklen. Die neuen Verbindungen setzen wir für Untersuchungen über die Reaktivität der im und am Ring vorhandenen Atom-Atom-Bindungen sowie als Komplexpartner ein. Wie schon bei anderen fünfgliedrigen Organobor-Heterocyklen<sup>4–6)</sup> stehen dabei die möglichen Verknüpfungen an Koordinationszentren verschiedener Übergangsmetalle im Vordergrund.

## Herstellung der Organo-2,5-dihydro-1,2,5-selenasilaborole

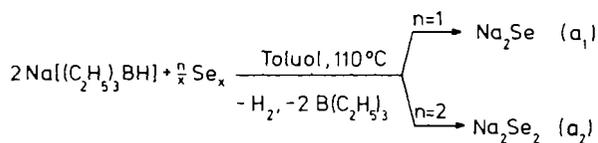
Die in 2- bis 5-Stellung pentaorganosubstituierten 2,5-Dihydro-1,2,5-selenasilaborole 1a, b lassen sich durch ring-schließende Selenidierung aus den Dichlor-Verbindungen<sup>7)</sup>

## Organosubstituted 2,5-Dihydro-1,2,5-selenasilaboroles – Preparation, Characterization, and $\pi$ -Complexation<sup>1)</sup>

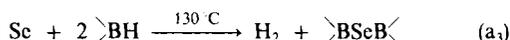
The dichloro compounds  $\text{ClB}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CC}_2\text{H}_5=\text{C}(\text{R})\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  [A: R = CH<sub>3</sub>; B: R = C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>] react with Na<sub>2</sub>Se to form the five-membered cyclic compounds  $\text{C}_2\text{H}_5\text{BC}(\text{C}_2\text{H}_5)=\text{C}(\text{R})\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Se}$  [1a: R = CH<sub>3</sub>; 1b: R = C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>]. A and Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> yield 1a and [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiSe]<sub>2</sub> (2). 1a is also formed from  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{BC}(\text{C}_2\text{H}_5)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{PC}_6\text{H}_5]_2$  [(3a)<sub>2</sub>] and Se in addition to (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P)<sub>n</sub> [(4)<sub>n</sub> with n = 4–6] and (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P)<sub>4</sub>Se (5). – (3a)<sub>2</sub> reacts with S<sub>8</sub> to give the compounds  $\text{C}_2\text{H}_5\text{BC}(\text{C}_2\text{H}_5)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{S}$  (7a), (4)<sub>n</sub> (n = 4, 5), and (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P)<sub>4</sub>S (6). – 1a reacts with CH<sub>3</sub>OH under elimination of H<sub>2</sub>Se to form the intramolecularly associated  $\text{CH}_3\text{O}\overline{\text{B}}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_2\overline{\text{O}}\text{CH}_3$  (8). From 1a and acetylaceton  $\text{C}_2\text{H}_5\text{BC}(\text{C}_2\text{H}_5)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$  (9) and C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>B(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)SeSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)=CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) (10) are obtained. 1:1 Adducts are synthesised from 1a or b with Lewis acids (1a-AlCl<sub>3</sub>, 1b-AlCl<sub>3</sub>) and with Lewis bases (Py-1a, Py-1b, TMP-1a). – 1a and b react thermally or photochemically with (ligand)transition metal(0) compounds [Fe(CO)<sub>5</sub>, Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>, CDT-Ni] or with (ligand)transition metal(I) compounds [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] to form  $\eta^4$ - $\pi$ -complexes [(OC)<sub>3</sub>Fe- $\eta^4$ -1a, (OC)<sub>3</sub>Ru- $\eta^4$ -1a, Ni( $\eta^4$ -1a)<sub>2</sub> (X-ray structure analysis), C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co- $\eta^4$ -1a, (OC)<sub>3</sub>Fe- $\eta^4$ -1b, (OC)<sub>3</sub>Ru- $\eta^4$ -1b, Ni( $\eta^4$ -1b)<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co- $\eta^4$ -1b]. – The MS and NMR data (<sup>1</sup>H, <sup>11</sup>B, <sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si, <sup>77</sup>Se) of the new compounds are compared with those of other C<sub>2</sub>SiEIB ring compounds (E = O, S, N, P).

A und B nach Gl. (b) sowie aus den substituierten 2,5-Dihydro-1-phenyl-1,2,5-phosphasilaborolen<sup>8)</sup> [z. B. (3a)<sub>2</sub>] durch C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P/Se-Substitution nach Gl. (d) herstellen.

Das für die Synthese von 1a und b aus A bzw. B notwendige Dinatriumselenid Na<sub>2</sub>Se haben wir in Analogie zu bekannten Verfahren<sup>9)</sup>, aber in Abwesenheit Sauerstoffhaltiger Lösungsmittel, aus äquimolaren Mengen Natrium-triethylhydroborat und elementarem Selen in siedendem Toluol entsprechend Gl. (a<sub>1</sub>) hergestellt. Die Reaktion des grauen Selenpulvers mit überschüssigem Na[(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>BH] verläuft in Xylol bei 135°C glatt unter Abspaltung von 1 mol H<sub>2</sub> (vgl. Tab. 7). Läßt man nach Gl. (a<sub>2</sub>) die doppelte Molmenge Selen einwirken, so erhält man mit hoher Ausbeute Dinatriumdiselenid Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>. Das Wasserstoff-Gas entwickelt sich dabei relativ langsam. Beide Natriumselenide erhält man aber unmittelbar analysenrein ohne weitere Reinigungsoperation.

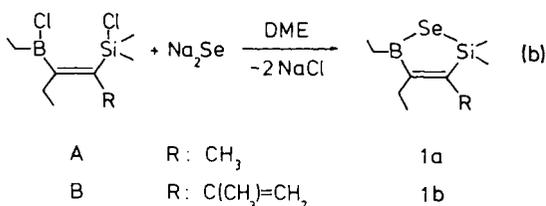


Im Gegensatz zum  $\text{>BH}$ -Organoborat reagieren  $\text{>BH}$ -Organoborane mit grauem Selen-Pulver unter Bildung von Organobor-Selen-Verbindungen entsprechend Gl. (a<sub>3</sub>).



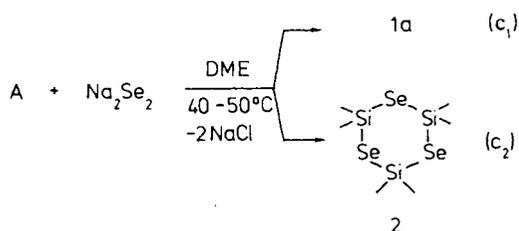
Ausgehend von analytischen Untersuchungen<sup>10,11)</sup> (vgl. Tab. 7) ergaben präparative Versuche, daß auf diese Weise außer den bekannten 3,5-Dialkyl-1,2,4,3,5-triselenadiborolanen<sup>2,12)</sup> auch 1,1:2,2-Bis(1,5-cyclooctandiyloboryl)selenide<sup>13)</sup>, in Analogie zu den entsprechenden Schwefelverbindungen<sup>14)</sup>, hergestellt werden können.

Läßt man eine Lösung von **A** in 1,2-Dimethoxyethan (DME) bei 20–50°C auf Dinatriumselenid Na<sub>2</sub>Se einwirken, so wird nach Gl. (b) die gelbe, einfach ungesättigte, pentasubstituierte C<sub>2</sub>SiSeB-Ringverbindung gebildet (76% Ausbeute).



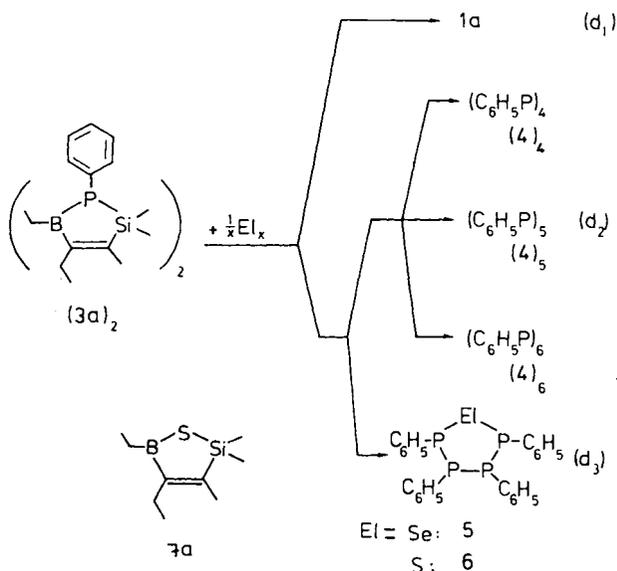
Die Fünfringstruktur von **1a** ergibt sich aus der Synthese, der Elementaranalyse und aus den massenspektrometrisch sowie NMR-spektroskopisch ermittelten Daten (vgl. Tab. 1–3). Das monomere 4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-selenasilaborol (**1a**) ist i. Vak. unzersetzt destillierbar. Das bei Raumtemperatur ebenfalls flüssige, gelbe **1b** ist aus **B** mit Na<sub>2</sub>Se in DME bei 30–40°C nach Gl. (b) mit ca. 70% Ausbeute präparativ zugänglich.

Läßt man **A** in 1,2-Dimethoxyethan (DME) bei 40–50°C mit der äquimolaren Menge Dinatriumdiselenid Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> reagieren, so fällt quantitativ NaCl aus, und man isoliert mit ca. 67% Ausbeute entsprechend Gl. (c<sub>1</sub>) die Verbindung **1a**. Außerdem läßt sich im Destillationsrückstand das bekannte [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiSe]<sub>3</sub> (**2**)<sup>15)</sup> (auch aus **1a** mit Selen-Pulver zugänglich) massenspektrometrisch bzw. <sup>29</sup>Si- und <sup>77</sup>Se-NMR-spektroskopisch<sup>16)</sup> nachweisen; vgl. Gl. (c<sub>2</sub>).



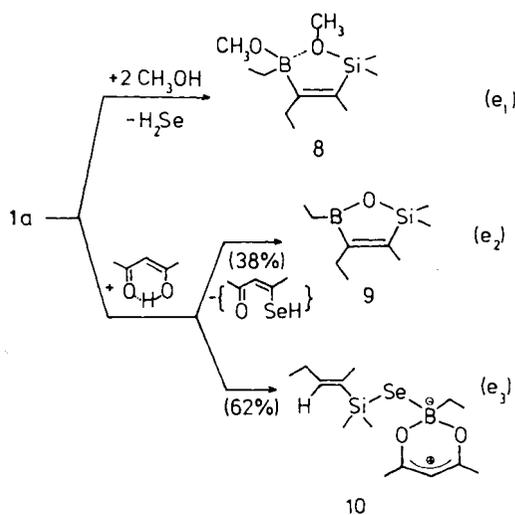
**1a** bildet sich auch, wenn man Selen-Pulver in heißem Toluol auf dimeres, hexaorganosubstituiertes 2,5-Dihydro-

1,2,5-phosphasilaborol (**3a**)<sub>2</sub><sup>8)</sup> einwirken läßt. Entsprechend Gl. (d<sub>1</sub>) erhält man **1a** mit 93% Ausbeute. Die aus (**3a**)<sub>2</sub> abgespaltenen Phenylphosphor-Gruppierungen treten im Destillationsrückstand als (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P)<sub>n</sub>-Oligomere (**4**)<sub>n</sub> auf. Massenspektrometrisch sowie <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch lassen sich die bekannten Cyclophenylphosphor-Verbindungen (**4**)<sub>4</sub>, (**4**)<sub>5</sub> und (**4**)<sub>6</sub><sup>17,18)</sup> [vgl. Gl. (d<sub>2</sub>)] nachweisen. Zusätzlich bildet sich 2,3,4,5-Pentaphenyl-1,2,3,4,5-selenatetraphospholan (**5**); vgl. Gl. (d<sub>3</sub>)<sup>19)</sup>.



(**3a**)<sub>2</sub> reagiert mit elementarem Schwefel analog. Man erhält **1a**, die Cyclophenylphosphor-Verbindungen (**4**)<sub>n</sub> (n = 4, 5) sowie die ebenfalls bekannte Verbindung (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P)<sub>4</sub>S (**6**)<sup>20,21)</sup>, die im Rückstand <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch nebeneinander nachzuweisen sind; vgl. Gl. (d<sub>3</sub>). Reines **6** läßt sich aus dem Gemisch leicht isolieren.

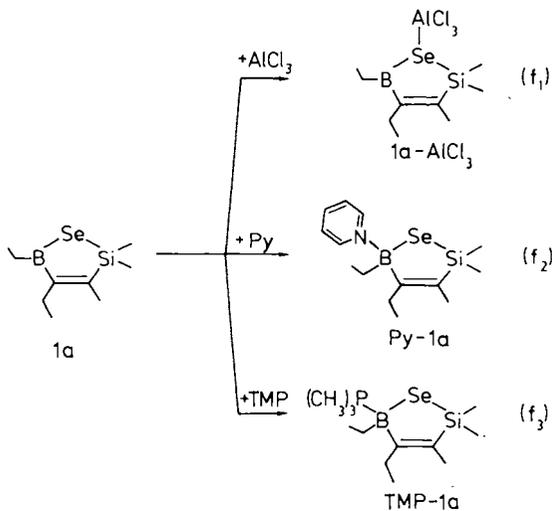
**1a** und **b** reagieren mit protonenhaltigen Verbindungen unter Ringöffnung. Bisher haben wir lediglich die Reaktion von **1a** mit Methanol nach Gl. (e<sub>1</sub>) zu der Dimethoxy-Verbindung **8**<sup>7)</sup> und mit Acetylaceton nach den Gl. (e<sub>2</sub>) und (e<sub>3</sub>) zu den Verbindungen **9**<sup>7)</sup> und **10**, in der die SeH-Bindung



<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann, untersucht.

### σ-Additionsverbindungen von 1a und b

1a und b bilden sowohl mit protonenfreien Lewis-Säuren als auch mit protonenfreien Lewis-Basen definierte Additionsverbindungen. Aus 1a und Aluminiumtrichlorid erhält man in Hexan bei -20°C nach Gl. (f<sub>1</sub>) die kristallisierte, in Toluol bis 100°C stabile Additionsverbindung 1a-AlCl<sub>3</sub>. Wie bei der Thia-Verbindung<sup>5)</sup> ist auch hier das Aluminiumtrichlorid-Molekül koordinativ ans Chalkogen-Atom gebunden.



Die Einwirkung von Pyridin (Py) auf 1a in Toluol liefert bei Raumtemperatur mit hoher Ausbeute die gelbe, kristallisierte Additionsverbindung Py-1a [vgl. Gl. (f<sub>2</sub>)]. Aus 1a und Trimethylphosphan (TMP) erhält man in Hexan nach Gl. (f<sub>3</sub>) das farblose, flüssige TMP-1a. Beide Lewis-Base-1a-Verbindungen lassen sich NMR-spektroskopisch identifizieren (vgl. Tab. 3). Das Massenspektrum beider Additionsverbindungen hat wegen Dissoziation keinen Molekülpeak.

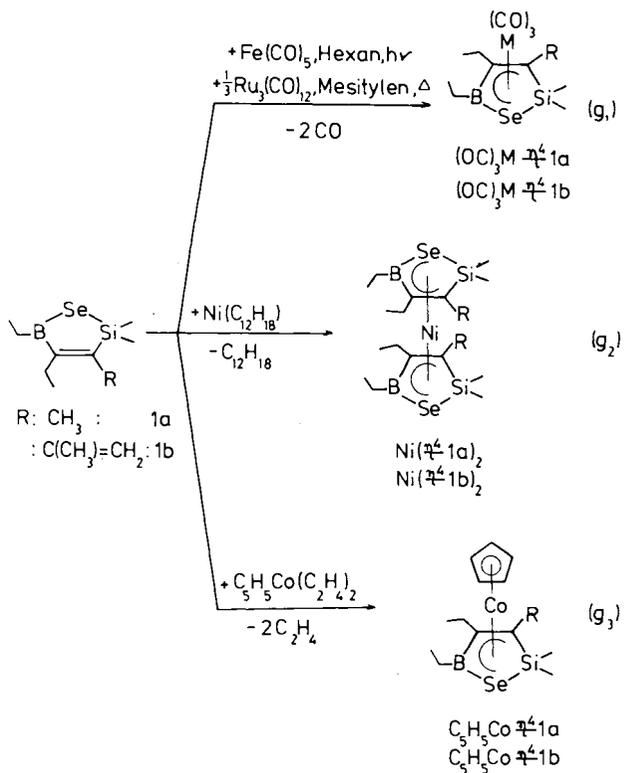
### π-Komplexierungen von 1a und b

π-Komplexe von Organobor-Selen-Verbindungen mit (Ligand)Übergangsmetall-Fragmenten waren bisher nicht bekannt<sup>22)</sup>. Mit Hilfe üblicher Methoden<sup>22)</sup> haben wir jetzt aus den einfach bzw. zweifach ungesättigten C<sub>2</sub>SiSeB-Heterocyclen 1a und b mit verschiedenen (Ligand)Übergangsmetall-Verbindungen η<sup>4</sup>-Komplexe von 1a und b auf thermischem bzw. photochemischem Weg hergestellt.

Die Komplexbildung, die Komplexstabilitäten und -reaktivitäten interessieren uns auch im Vergleich mit den kürzlich hergestellten Übergangsmetall-π-Komplexen der ebenfalls ein- und zweifach ungesättigten analogen Thia-Heterocyclen<sup>5)</sup>.

Der Vier-π-Elektronenligand 1a ist cycloenantiotop bzw. bei unterschiedlicher Substitution am Silicium-Atom auch cyclodiastereotop. Wenn die Verbindung am Koordinationszentrum eines Übergangsmetalls η<sup>4</sup>-komplexiert wird,

treten zwei Enantiomere oder zwei Diastereomere (Ligand)Übergangsmetall-Verbindungen auf. Die Carbonylmetall-Fragmente (OC)<sub>3</sub>Fe und (OC)<sub>3</sub>Ru sind hierfür z. B. als Neutralliganden geeignet. Die Komplexbildung gelingt leicht. 1 reagiert nach Gl. (g<sub>1</sub>) mit Fe(CO)<sub>5</sub> bei Raumtemperatur in Hexan unter Lichteinwirkung. Das (OC)<sub>3</sub>Ru-Fragment wird komplexiert, wenn man 1a mit Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> in Mesitylen auf 110–140°C erhitzt.



Die bei Raumtemperatur flüssigviskosen, dunkelroten bzw. gelben Tricarbonylmetall-1a-Verbindungen gewinnt man mit jeweils ca. 80% Ausbeute. Summenformel und Zusammensetzung der Verbindungen ergeben sich aus den Massenspektren (vgl. Tab. 1). Aus den verschiedenen NMR-Spektren (vgl. Tab. 3) folgt, daß die (OC)<sub>3</sub>M-Fragmente an die C=C-B-Se-Gruppierung η<sup>4</sup>-gebunden sind. Die Strukturen von (OC)<sub>3</sub>Fe-η<sup>4</sup>-1a und (OC)<sub>3</sub>Ru-η<sup>4</sup>-1a entsprechen somit den Thia-Verbindungen<sup>5)</sup>.

1a kann auch am Nickel(0)-Atom η<sup>4</sup>-komplexiert werden. Erwärmt man die rote Lösung von (Cyclododecatrien)nickel (CDT-Ni) in überschüssigem 1a auf 40–50°C, so erhält man ein dunkelbraunes Gemisch, aus dem sich ein dunkelrotes, wachartiges Rohprodukt aus verschiedenen Nickel-Verbindungen gewinnen läßt. <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch handelt es sich dabei um ein Gemisch der meso- und der rac-Form des Nickelsandwichs Ni(η<sup>4</sup>-1a)<sub>2</sub>. Mit ca. 40% Gesamtausbeute kann man daraus entsprechend Gl. (g<sub>2</sub>) das dunkelrote meso-Ni(η<sup>4</sup>-1a)<sub>2</sub> (Röntgenstrukturanalyse) mit Schmelzpunkt 113–114°C (DSC) kristallisieren, dessen Struktur (vgl. Abb. 1 und 2) den bekannten meso-Sandwich-Verbindungen mit Thia-<sup>5)</sup> und Phospha-Heterocyclen<sup>1)</sup> entspricht.

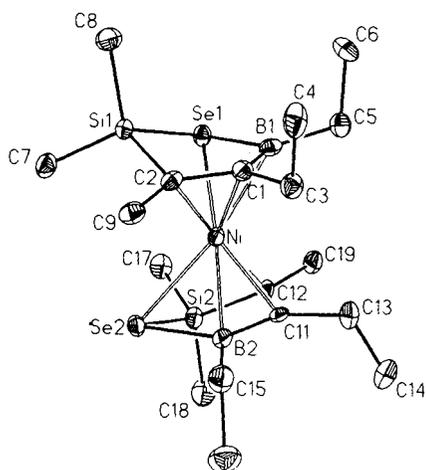


Abb. 1. Molekülstruktur der Sandwich-Verbindung *meso*-Bis( $\eta^4$ -4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-selenasilaborol)nickel [*meso*-Ni( $\eta^4$ -**1a**)<sub>2</sub>] in gestaffelter Konformation (vgl. Abb. 2)

Die  $\pi$ -Komplexierung des C<sub>2</sub>SiSeB-Cyclus an einem (Ligand)Übergangsmetall(I)-Fragment ist mit dem ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)cobalt-Fragment glatt möglich. Läßt man **1a** im Überschuß auf C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in Toluol bei 20–50°C einwirken, so werden 2 mol Ethen verdrängt, und mit 70% Ausbeute wird die Komplexverbindung C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co- $\eta^4$ -**1a** gewonnen; vgl. Gl. (g<sub>3</sub>). Die  $\eta^4$ -Komplexierung entspricht genau der des C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co-Fragments am entsprechenden Thia-Heterocyclus<sup>9</sup>.

Thermisch läßt sich (Cyclopentadienyl)cobalt auch glatt an die 3-Isopropenyl-Verbindung **1b** komplexieren. Wie aus den <sup>13</sup>C- und Heteroatom-NMR-Daten (vgl. Tab. 4) hervorgeht, wird in Toluol bei 30–70°C nach Gl. (g<sub>3</sub>) das einheitliche C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co- $\eta^4$ -**1b** mit ausschließlich an der C=C–Se–B-Gruppierung komplexiertem Cobalt gebildet. Die 3-Isopropenylgruppe von **1b** konnte bisher überhaupt nicht an das Koordinationszentrum eines Übergangsmetalls komplexiert werden. Die photochemische Isomerisierung<sup>4)</sup> gelang bisher auch bei den Thia-Cyclen nicht. Die exocyclische  $\pi$ -Komplexierung am Heterocyclus **1b** ist auch bei 5 h UV-Belichten einer Lösung aus Py-**1b** und Fe(CO)<sub>5</sub> nicht möglich. Unter Abspaltung von Pyridin wird mit ca. 30% Ausbeute die endocyclisch komplexierte Verbindung (OC)<sub>3</sub>Fe- $\eta^4$ -**1b** gebildet.

## Charakterisierung der C<sub>2</sub>SiSeB-Fünfringe und der Komplexverbindungen

### Massenspektrometrische Untersuchungen

Bei den in Tab. 1 zusammengestellten Auszügen aus den Massenspektren fällt auf, daß bei sämtlichen C<sub>2</sub>SiSeB-Verbindungen der Molekülpeak (M<sup>+</sup>) auftritt. M<sup>+</sup> hat allerdings stark wechselnde relative Intensität. Bei C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co- $\eta^4$ -**1a** ist M<sup>+</sup> auch Basispeak, bei Ni( $\eta^4$ -**1a**)<sub>2</sub> macht M<sup>+</sup> ca. 96% der rel. Intensität aus.

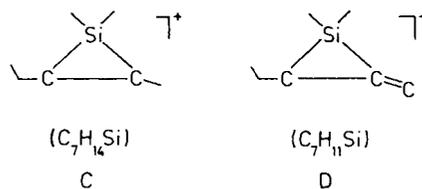
Die Massenspektren der Übergangsmetall-freien Verbindungen **1a** und **b** enthalten charakteristische Zerfallsmassen, die vor allem auf die Abspaltung von 15 bzw. 29 Masseneinheiten hindeuten. Ab  $m/z = 111$  sind die Zerfälle von **1a**

Tab. 1. Auszüge aus den Massenspektren der C<sub>2</sub>SiSeB-Verbindungen

Verbindung		Gef. $m/z$ (% rel. Intensität) <sup>a)</sup>		
Nr.	Molmasse	M <sup>+</sup>	Basispeak	Weitere charakteristische Bruchstückmassen
<b>1a</b>	245.1	246 (75)	203	231 (38), 217 (25), 140 (31), 126 (61), 111 (76), 97 (92), 83 (42), 59 (23)
<b>1b</b>	271.1	272 (15)	137	257 (14), 243 (10), 229 (6), 152 (42), 123 (38), 111 (26), 97 (22), 83 (15), 59 (41)
(OC) <sub>3</sub> Fe- $\eta^4$ - <b>1a</b>	385.0	386 (7)	274	358 (17), 330 (60), 302 (95)
(OC) <sub>3</sub> Ru- $\eta^4$ - <b>1a</b>	430.2	432 (7)	28	404 (30), 374 (18), 344 (19), 203 (15), 126 (16), 111 (20), 97 (38), 59 (27)
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Co- $\eta^4$ - <b>1a</b>	369.1	370 (100)	370	355 (34), 341 (16), 262 (45), 124 (65)
<i>meso</i> -Ni( $\eta^4$ - <b>1a</b> ) <sub>2</sub>	548.9	550 (96)	304	276 (65), 203 (34), 196 (40), 111 (35), 97 (53)
(OC) <sub>3</sub> Fe- $\eta^4$ - <b>1b</b>	411.1	412 (31)	300	384 (30), 356 (94), 328 (88), 284 (27), 208 (32), 164 (23), 56 (36), 28 (22)
(OC) <sub>3</sub> Ru- $\eta^4$ - <b>1b</b>	456.3	458 (8)	28	430 (17), 402 (28), 370 (49), 152 (21), 137 (49)
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Co- $\eta^4$ - <b>1b</b>	395.2	396 (58)	262	243 (21), 124 (32), 59 (13)
Ni( $\eta^4$ - <b>1b</b> ) <sub>2</sub>	601.1	602 (14)	137	330 (36), 272 (21), 257 (18), 210 (17), 152 (39), 123 (34)

<sup>a)</sup> EI-Massenspektren (70 eV). Angegeben ist jeweils die Masse mit dem häufigsten Isotop <sup>12</sup>C, <sup>1</sup>H, <sup>11</sup>B, <sup>16</sup>O, <sup>28</sup>Si, <sup>56</sup>Fe, <sup>58</sup>Ni, <sup>80</sup>Se, <sup>102</sup>Ru.

und **b** offensichtlich gleich. Ausgangsmassen dafür sind vermutlich  $m/z = 126$  (**C**) bzw. 123 (**D**).



In den Massenspektren sämtlicher Carbonylmetall-**1a**- $\pi$ -Komplexe treten Bruchstückmassen auf, die auf die stufenweise Abspaltung von 28 Neutralmasseneinheiten hinweisen. Bei (OC)<sub>3</sub>Ru- $\eta^4$ -**1a** ist  $m/z = 28$  sogar Basispeak. Die Bruchstückmassen  $m/z = 126$ , 111, 97 und 59 sind auch bei den  $\pi$ -Komplexen zu beobachten, was die Abspaltung des Metall(fragments) mit der C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>BSe-Gruppierung nahelegt.

### NMR-Spektren

Die vorgeschlagenen Strukturen stehen mit allen NMR-spektroskopischen Daten in Einklang. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren lassen sich in Analogie zu den entsprechenden Thia-Derivaten<sup>9</sup> zuordnen. Erwartungsgemäß sind die

Tab. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der C<sub>5</sub>SiSeB-Verbindungen bei 200 MHz

Verbindung (Solvens)	δ <sup>1</sup> H (ppm) [ <sup>n</sup> J <sub>PH</sub> (Hz)]					
	H <sup>2'</sup> a)	H <sup>3'</sup>	H <sup>3''</sup> H <sup>1''</sup>	H <sup>4'</sup> H <sup>4''</sup>	H <sup>5'</sup> H <sup>5''</sup>	H <sup>x</sup>
<b>1a</b>						
(CDCl <sub>3</sub> )	0.46	1.90	—	2.34 0.90	1.41 1.19	—
(C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	0.35	1.73	—	2.24 0.85	1.33	—
<b>1a-AlCl<sub>3</sub></b>						
(CDCl <sub>3</sub> , -50°C)	0.74	2.12	—	2.44 1.23	1.82 0.94	—
<b>Py-1a</b>						
(CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	0.42	1.82	—	1.86 0.64	0.95	8.87 } 8.02 } Py 7.57 }
<b>TMP-1a</b>						
(CDCl <sub>3</sub> )	0.25	1.62	—	ca. 1.9 [br] 0.81	0.6 [br] 0.76	1.24 [10] (PMe <sub>3</sub> )
(CDCl <sub>3</sub> , -50°C)	0.30 [4.1]	1.64 [5.4]	—	2.04; 1.88 0.81	0.8 - 0.4 0.80	1.29 [10.4]
(OC) <sub>3</sub> Fe <sup>η<sup>4</sup></sup> - <b>1a</b>						
(C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	0.54 -0.16	1.26	—	2.44; 1.88 1.05	1.7 1.32	—
(OC) <sub>3</sub> Ru <sup>η<sup>4</sup></sup> - <b>1a</b>						
(C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	0.56 -0.04	1.42	—	2.44; 1.98 1.05	1.71; 1.51 1.22	—
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Co <sup>η<sup>4</sup></sup> - <b>1a</b>						
(C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	0.91 -0.18	1.16	—	2.62; 1.5 1.18	2.11; 1.99 1.47	4.22 (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )
Ni( <sup>η<sup>4</sup></sup> - <b>1a</b> ) <sub>2</sub>						
(C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	0.82 0.10	1.17	—	2.16; 1.78 0.97	1.30; 1.0 1.28	—
<b>1b</b>						
(CDCl <sub>3</sub> )	0.39	—	4.85; 4.35 1.74	2.22 0.88	1.36 1.12	—
(C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	0.41	—	4.87; 4.48 1.70	2.31 0.94	1.37	—
<b>1b-AlCl<sub>3</sub></b>						
(CDCl <sub>3</sub> , -50°C)	0.72	—	5.07; 4.55 1.85	2.39 1.25	1.78 0.98	—
<b>Py-1b</b>						
(CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	0.5	—	4.92; 4.50 1.88	1.94 0.57	1.0	8.90 } 8.03 } Py 7.60 }
(OC) <sub>3</sub> Fe <sup>η<sup>4</sup></sup> - <b>1b</b>						
(C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	0.54 -0.04	—	4.90; 4.75 1.71	2.42; 1.91 1.22	1.83 1.36	—
(OC) <sub>3</sub> Ru <sup>η<sup>4</sup></sup> - <b>1b</b>						
(C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	0.50 0.06	—	4.93; 4.66 1.72	2.45; 1.96 1.20	1.75; 1.65 1.33	—
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Co <sup>η<sup>4</sup></sup> - <b>1b</b>						
(C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	0.92 -0.11	—	5.05; 4.89 1.84	2.52; 1.63 1.34	2.07 1.46	4.35 (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )
Ni( <sup>η<sup>4</sup></sup> - <b>1b</b> ) <sub>2</sub>						
(C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	0.92 0.13	—	5.34; 5.07 1.87	2.27; 1.97 1.13	1.36; 1.20 1.34	—

a) Bei sämtlichen Verbindungen ist <sup>3</sup>J(<sup>77</sup>SeSiC<sup>1</sup>H) ca. 3.5 ± 0.3 Hz.

δ(<sup>1</sup>H)- und δ(<sup>13</sup>C)-Werte korrespondierender Verbindungs-paare sehr ähnlich, wenn das Selen-Atom durch das Schwefel-Atom ersetzt wird. Zusätzliche Parameter im Fall

der Selen-Verbindungen sind die Kopplungskonstanten <sup>n</sup>J(<sup>77</sup>Se<sup>1</sup>H) [z. B. <sup>3</sup>J(<sup>77</sup>SeSiC<sup>1</sup>H) = 3.2 Hz in **1a** und 3.2, 3.4 Hz in (OC)<sub>3</sub>Fe-η<sup>4</sup>-**1a**] sowie <sup>n</sup>J(<sup>77</sup>Se<sup>13</sup>C) [z. B. <sup>2</sup>J(<sup>77</sup>SeSi<sup>13</sup>C<sup>3</sup>) = 7.1 Hz in **1a** und < 2.0 Hz in (OC)<sub>3</sub>Fe-η<sup>4</sup>-**1a**].

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **1a, b** und ihrer σ- und π-Komplexe sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Sämtliche <sup>1</sup>H-NMR-Signale liegen im Erwartungsbereich. Die Aufspaltung in Signale einer abgeschirmten (*endo*-) und entschirmten (*exo*-) Si-Methyl-Gruppe kennzeichnet die π-Komplexierung von **1a** bzw. **b**. Die <sup>1</sup>H-NMR-Signale der *exo*- und *endo*-Methylgruppe werden bei der Übergangsmetall-Komplexierung bekanntlich in umgekehrter Richtung wie die <sup>13</sup>C-Resonanzen (vgl. <sup>13</sup>C-NMR in Tab. 3) verschoben. Die relativ große Entschirmung der Protonen der Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppen in **1a-AlCl<sub>3</sub>** um Δδ ≈ 0.3 fällt auf. Außerdem ist die Verbreiterung bzw. H-Aufspaltung der H<sup>4'</sup>- bzw. H<sup>5'</sup>-Resonanzen bei den Lewis-Base-Komplexen bzw. den (Ligand)Übergangsmetall-π-Komplexen von **1a** und **b** erwähnenswert.

In Tab. 3 sind die <sup>13</sup>C-NMR- sowie die <sup>11</sup>B-, <sup>29</sup>Si- und <sup>77</sup>Se-NMR-Daten der Verbindung **1a** und ihrer Komplexverbindungen zusammengestellt.

In Tab. 4 findet man die <sup>13</sup>C- und Heteroatom-NMR-Daten der Verbindungen der **b**-Reihe.

<sup>11</sup>B-NMR-Spektren: Die δ(<sup>11</sup>B)-Werte von **1a, b** (δ = 79.3 bzw. 80.6) belegen den monomeren Charakter der Heterocyclen in Lösung und lassen gleichzeitig darauf schließen, daß SeB-(pp)π-Wechselwirkungen von untergeordneter Bedeutung sind (vgl. die entsprechenden Thia-Derivate, in denen die <sup>11</sup>B-Kerne um ca. 6 ppm stärker abgeschirmt sind). Beim Übergang von **1a, b** zu **1a, b-AlCl<sub>3</sub>** — im Gegensatz zu den Aza-<sup>25</sup>, Oxa-<sup>7</sup>) und Thia-Analoga<sup>5</sup>) — tritt eine geringe Verschiebung der <sup>11</sup>B-Resonanzen zu niedrigeren Frequenzen auf. Die Polarisation des gesamten σ-Bindungsgerüsts wird erhöht, und damit nimmt auch die π-Akzeptorfähigkeit des trigonalen Bor-Atoms zu, was sich z. B. auch an der geringeren Abschirmung der <sup>13</sup>C<sup>3</sup>-Kerne (relativ zu **1a, b**) erkennen läßt [Δδ(<sup>13</sup>C<sup>3</sup>) = 8.0 bzw. 4.7 ppm]. Andererseits ist in den Addukten Py-**1a, b** und TMP-**1a** die Erhöhung der Koordinationszahl der Bor-Atome an den charakteristischen <sup>11</sup>B-Resonanzen bei niedrigen Frequenzen<sup>23,24</sup>) abzulesen, und die Abschirmung der <sup>13</sup>C<sup>3</sup>-Kerne nimmt ebenfalls beträchtlich zu (> 20 ppm). <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zeigen, daß für diese Addukte bei Raumtemperatur der B-N- bzw. B-P-Bindungsbruch rasch bezüglich der NMR-Zeitskala erfolgt.

Die <sup>11</sup>B-Resonanzen der η<sup>4</sup>-Komplexe sind ca. 4–8 ppm zu höheren Frequenzen gegenüber den Thia-Derivaten verschoben. Im Vergleich zu den analogen Phosphor-Verbindungen<sup>1</sup>) beträgt der Abschirmungsverlust für die <sup>11</sup>B-Kerne sogar 11–17 ppm. Eine detaillierte Diskussion dieser Effekte wird an anderer Stelle vorgenommen<sup>4</sup>).

<sup>29</sup>Si-NMR-Spektren: Die δ(<sup>29</sup>Si)-Werte folgen im Trend exakt den Thia-Derivaten<sup>5</sup>), wobei für alle Selen-Verbindungen eine größere Abschirmung der <sup>29</sup>Si-Kerne um ca. 1–4 ppm zu verzeichnen ist. Die Kopplungskonstanten <sup>1</sup>J(<sup>77</sup>Se<sup>29</sup>Si) nehmen einen Bereich von 76–115 Hz ein. Die größten

Tab. 3.  $^{13}\text{C}$ - und Heteroatom-NMR-Daten von 4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-selenasilaborol (**1a**) und seiner  $\sigma$ - und  $\pi$ -Komplexverbindungen (**a**-Reihe)

Verbindung	$\delta^{11}\text{B}^{\text{a-c}}$ (ppm) (LM)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm) [ $^{\text{a}}$ $J^{29}\text{Si}^{13}\text{C}$ (Hz)] $\{J_{\text{PC}}$ (Hz)} $\langle J^{77}\text{Se}^{13}\text{C}$ (Hz) $\rangle$					$\delta^{29}\text{Si}$ (ppm) [ $J_{\text{SiC}}$ (Hz)] $\{J_{\text{SeSi}}\}$ (Hz); (LM)	$\delta^{77}\text{Se}$ (ppm) <sup>d)</sup> [ $J_{\text{SeP}}$ (Hz)] (LM)
		$\text{C}^2$ (LM)	$\text{C}^3$ $\text{C}^3$	$\text{C}^4$ [br] $\text{C}^4$ $\text{C}^4$	$\text{C}^5$ [br] $\text{C}^5$	$\text{C}^x$		
<b>1a</b>	79.2 <sup>b)</sup> ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	0.0 [50.4] $\langle 5.4 \rangle$ ( $\text{C}_7\text{D}_8$ ; $-50^\circ\text{C}$ )	168.4 [68.1] $\langle 7.1 \rangle$ 15.7 [8.2]	162 23.4 [8.2] 14.5	20.5 11.9 $\langle 12.4 \rangle$	—	24.2 [68.2( $\text{C}^3$ ); 50.7] [97]	-95.2 <sup>e)</sup> ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )
<b>1a</b> - $\text{AlCl}_3$	76.3 <sup>c)</sup> ( $\text{CDCl}_3$ ; $-50^\circ\text{C}$ )	-0.7 [53.1] ( $\text{CDCl}_3$ ; $-50^\circ\text{C}$ )	176.4 [n.b.] 17.2	162.4 23.6 13.8	20.0 10.5	—	33.0 [n.b.]	-167.5 ( $\text{CDCl}_3$ )
$\text{Py}$ - <b>1a</b>	11.7 <sup>a)</sup> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	2.7 [48.8] 2.5 [49.5] ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; $-50^\circ\text{C}$ )	142.4 [71.4] 15.1	166.4 23.6 14.1	15.9 11.9	146.6 o 126.0 m 141.6 p } $\text{Py}$	21.6 [108.6; ( $\text{CDCl}_3$ )	-319.6 ( $\text{CDCl}_3$ )
TMP- <b>1a</b> <sup>h)</sup>	-1.4 <sup>b)</sup> ( $\text{CDCl}_3$ )	4.3 [n.b.] [9.5]; 3.4 [1.8]; ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; $-50^\circ\text{C}$ )	143.0 [n.b.]; 12.4; 15.7 [1.8]	163.6 25.5 14.4 [2.7]	12.2 12.5 [16.6]	9.9 [37.6] (TMS)	22.5 [110.3]; ( $\text{CDCl}_3$ )	-464 [63.0] ( $\delta^{77}\text{Se}$ ) ( $\text{CDCl}_3$ )
( $\text{OC}$ ) $_3\text{Fe}$ $\eta^4$ - <b>1a</b>	29.3 <sup>b)</sup> ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	7.7 [45.8] $\langle 4.8 \rangle$ -2.6 [53.4] $\langle 5.7 \rangle$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	69.0 [70.9] <sup>e)</sup> 15.7 [6.4] $\langle 6.4 \rangle$	105.1 24.7 [4.5] 16.3	10.0 14.5 $\langle 5.7 \rangle$	212.1 (CO)	42.2 [77] ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	-549.4 ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )
( $\text{OC}$ ) $_3\text{Ru}$ $\eta^4$ - <b>1a</b>	25.7 <sup>b)</sup> ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	8.2 [45.0] $\langle 6.4 \rangle$ -2.2 [53.2] $\langle 6.4 \rangle$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ; $-50^\circ\text{C}$ )	61.1 [70.7] 16.0	105.0 24.5 17.0	9.4 15.5 $\langle 5.7 \rangle$	200.0 } CO 197.2	49.3 [75.9]; ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	-566.5 ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}$ $\eta^4$ - <b>1a</b>	33.1 <sup>a)</sup> ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	7.6 [42.1] 0.3 [54.6] ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ; $-50^\circ\text{C}$ )	55.1 [72.9] 15.1	97.0 25.8 17.1	11.8 17.1	79.8 ( $\text{C}_3\text{H}_3$ )	18.3 [73.4( $\text{C}^3$ )] [54.8; 42.2] [82.6]; ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	-726.6 ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )
meso-Ni( $\eta^4$ - <b>1a</b> ) $_2$	37.0 <sup>c)</sup> ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	5.9 [46.4] 0.5 [54.8] ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ; $-50^\circ\text{C}$ )	96.5 [69.6] 14.0	119.4 23.2 15.1	12.8 13.3	—	17.4 [87.1]; ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	-470.4 ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )

<sup>a)</sup> Halbhöhenbreite  $h_{1/2} = 50 - 150$  Hz. — <sup>b)</sup>  $h_{1/2} = 150 - 300$  Hz. — <sup>c)</sup>  $h_{1/2} > 300$  Hz. — <sup>d)</sup>  $\delta(^{77}\text{Se}) = 0$  für  $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ . — <sup>e)</sup>  $J(^{77}\text{Se}^{11}\text{B}) \leq 60$  Hz. — <sup>f)</sup>  $\delta(^{31}\text{P}) = -15.7$ . — <sup>g)</sup>  $J(^{57}\text{Fe}^{13}\text{C}) = 3.8$  Hz.

Werte  $|^1J(^{77}\text{Se}^{29}\text{Si})|$  treten in den Addukten **Py-1a, b** (108.6, 115.2 Hz) und **TMP-1a** (110.3 Hz) auf, während bei Erhöhung der Koordinationszahl des Selen-Atoms, z. B. in **1b-AlCl<sub>3</sub>** (77.8 Hz) oder in den  $\eta^4$ -Metallkomplexen (ca. 77–94 Hz) kleinere Werte beobachtet werden. Dieser Trend liefert einen Hinweis, daß  $^1J(^{77}\text{Se}^{29}\text{Si}) > 0$  [d. h. die reduzierte Kopplungskonstante  $^1K(^{77}\text{Se}^{29}\text{Si}) < 0$ ;  $^1K(^{77}\text{Se}^{29}\text{Si}) = (4\pi^2/h) \cdot ^1J(^{77}\text{Se}^{29}\text{Si}) \cdot (\gamma_{^{77}\text{Se}}\gamma_{^{29}\text{Si}})^{-1}$ ]. Da  $^1K(^{77}\text{Se}^{29}\text{Si})$  in  $\text{Se}(\text{SiH}_3)_2$  negatives Vorzeichen besitzt<sup>26)</sup> [ebenso wie  $^1K(^{77}\text{Se}^{13}\text{C})$  in  $\text{Se}(\text{CH}_3)_2$ <sup>27)</sup>], wird für alle hier gemessenen  $^1J(^{77}\text{Se}^{29}\text{Si})$ -Werte ein positives Vorzeichen angenommen [ $^1K(^{77}\text{Se}^{29}\text{Si}) < 0$ ]. Dies stützt sich auf die Beobachtung, daß sich das Vorzeichen von  $^1K(^{77}\text{Se}^{13}\text{C})$  auch bei Änderung der Koordinationszahl [vgl. mit  $^1J(^{77}\text{Se}^{29}\text{Si})$  der Derivate von **1a**] oder auch der formalen Oxidationsstufe des Selen-Atoms nicht ändert<sup>27)</sup>.

<sup>77</sup>Se-NMR-Spektren: Die <sup>77</sup>Se-NMR-Spektroskopie findet zunehmende Anwendung<sup>28)</sup>, jedoch gibt es nur vereinzelte <sup>77</sup>Se-NMR-Daten von Bor-Selen-<sup>29,30)</sup> oder Silicium-Selen-Verbindungen<sup>26,31)</sup>. Eine repräsentative Auswahl gibt Tab. 5. Die direkte Aufnahme der <sup>1</sup>H-entkoppelten <sup>77</sup>Se-NMR-Spektren bereitet keine apparativen Probleme, sofern man den zu erwartenden Bereich der  $\delta(^{77}\text{Se})$ -Werte berücksich-

tigt. Bei allen untersuchten Verbindungen wurden Aufnahme-Parameter verwendet, die z. B. für die Messung von <sup>31</sup>P-NMR-Spektren stark verdünnter Proben im Routinebetrieb dienen. Zudem gelingt bei **1a, b** und ihren Derivaten auch die Messung der <sup>77</sup>Se-Resonanzen mittels der refokussierenden INEPT-Pulssequenz<sup>32)</sup>, wofür die bereits erwähnten Kopplungen  $^3J(^{77}\text{SeSiC}^1\text{H})$  (ca. 3.5 Hz) benutzt werden.

Der große Bereich der  $\delta(^{77}\text{Se})$ -Werte als Funktion des benachbarten trigonalen Bor-Atoms ist bemerkenswert. Die jetzt vorliegenden Daten (Tab. 3–5) zeigen deutlich, daß eine geringe magnetische Abschirmung des <sup>77</sup>Se-Kerns stets dann vorliegt, wenn das  $p_z$ -Orbital des benachbarten trigonalen Bor-Atoms weitgehend unbesetzt ist, also in Selenoorganoboranen oder in Bis(methylseleno)organoboranen (vgl. Tab. 5). Die Theorie der chemischen Verschiebung<sup>33)</sup> lehrt, daß die Magnetfeld-induzierte Mischung von Grund- und angeregten Zuständen (als ein bedeutender Beitrag zum paramagnetischen Term,  $\sigma^p$ , der Abschirmung) hier die BSe- $\sigma$ - und  $\text{C}_2\text{BSe-}\pi^*$ -Orbitale betrifft, die vermutlich energetisch nicht weit getrennt sind. Dagegen besteht in 1,3-Dimethyl-2-(methylseleno)-1,3,2-diazaborolidin eine viel größere Energiedifferenz zwischen dem BSe- $\sigma$ -Orbital und dem  $\text{N}_2\text{BSe-}\pi^*$ -Orbital [infolge der effizienten BN-(pp) $\pi$ -

Tab. 4.  $^{13}\text{C}$ - und Heteroatom-NMR-Daten des 4,5-Diethyl-2,5-dihydro-3-isopropenyl-2,2-dimethyl-1,2,5-selenasilaborols **1b** und seiner  $\pi$ -Komplexverbindungen (**b**-Reihe)

Verbindung	$\delta^{11}\text{B}^{\text{a-c}}$ (ppm) (LM)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm) [ $J^{29}\text{Si}^{13}\text{C}$ (Hz)] $\langle J^{77}\text{Se}^{13}\text{C} \rangle$					$\delta^{29}\text{Si}$ (ppm) [ $J_{\text{SiC}}$ (Hz)] $\langle J_{\text{SeSi}} \rangle$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$\delta^{77}\text{Se}$ (ppm) <sup>d)</sup> (LM)
		$\text{C}^{2'}$ (LM)	$\text{C}^{3'}$ $\text{C}^{3''}$ $\text{C}^{3''}$	$\text{C}^{4'}$ [br] $\text{C}^{4''}$	$\text{C}^{5'}$ [br] $\text{C}^{5''}$	$\text{C}^x$		
<b>1b</b>	80.6 <sup>c)</sup> ( $\text{CDCl}_3$ )	0.8 [51.5] ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; $-50^\circ\text{C}$ )	174.8 [65.0] 146.2 110.6 25.3	161.8 24.4 16.7	20.8 12.7	—	23.0 {65.7( $\text{C}^3$ ); 51.5} {96.5}	-80.9 ( $\text{CDCl}_3$ , $0^\circ\text{C}$ )
<b>1b</b> - $\text{AlCl}_3$	79.8 ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; $-50^\circ\text{C}$ )	-0.5 [53.3] ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; $-50^\circ\text{C}$ )	179.5 [n.b.] 143.7 111.9 23.3	161.7 25.0 15.4	20.7 10.9	—	28.8 {77.8}	-132.7 ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )
Py- <b>1b</b>	11.1 <sup>d)</sup> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	3.4 [49.7] 3.2 [50.7] ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; $-50^\circ\text{C}$ )	153.7 [67.8] 148.1 109.4 24.6	165.5 24.4 14.8	15.5 10.9	145.8 125.4 141.0 } Py	18.9 {115.2}	-302.1 ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )
$(\text{OC})_3\text{Fe}\eta^4\text{-1b}$	29.3 <sup>b)</sup> ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	9.1 [45.8] <5.4> -2.4 [55.1] <6.0> ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	83.6 [66.4] <2.0> 145.2 116.6 26.6	104.0 26.4 17.4	10.0 14.5	214.4 211.5 209.9 } CO ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; $-50^\circ\text{C}$ )	40.0 {78.8}	-547.1 ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )
$(\text{OC})_3\text{Ru}\eta^4\text{-1b}$	25.6 <sup>b)</sup> ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	9.5 [n.b.] 2.3 [n.b.] ( $\text{C}_7\text{D}_8$ ; $-50^\circ\text{C}$ )	77.6 [n.b.] 144.9 118.5 26.7	103.7 26.0 17.9	9.2 15.1	199.2 196.7 196.1 } CO	45.7 {78.8}	-563.5 ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}\eta^4\text{-1b}$	33.3 <sup>b)</sup> ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	8.6 [42.4] 1.5 [57.4] ( $\text{C}_7\text{D}_8$ ; $-50^\circ\text{C}$ )	70.0 [n.b.] 148.3 114.1 27.0	95.7 27.7 17.9	12.2 15.0	80.0 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ )	14.6 {83.7}	-711.5 ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )
$\text{Ni}(\eta^4\text{-1b})_2$	37.7 <sup>c)</sup> ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )	5.8 [n.b.] 1.7 [n.b.] ( $\text{C}_7\text{D}_8$ ; $-50^\circ\text{C}$ )	115.8 [n.b.] 144.0 110.5 25.9	119.8 24.8 16.0	11.6 13.9	—	14.9 {94.5}	-450.0 ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )

a) Halbhöhenbreite  $h_{1,2} = 50 - 150$  Hz. — b)  $h_{1,2} = 150 - 300$  Hz. — c)  $h_{1,2} > 300$  Hz. — d)  $\delta(^{77}\text{Se}) = 0$  für  $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ .

Wechselwirkung], und dementsprechend wird eine signifikant bessere Abschirmung des  $^{77}\text{Se}$ -Kerns beobachtet (Tab. 5).

In keinem Fall war bisher die Kopplungskonstante  $^1J(^{77}\text{Se}^{11}\text{B})$  direkt aus den  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektren zu entnehmen. Wir haben lediglich eine merkliche Verbreiterung der  $^{77}\text{Se}$ -Resonanzsignale als Funktion der Relaxationsrate des  $^{11}\text{B}$ -Kerns beobachtet. Dies trifft vermutlich auch auf die  $^{77}\text{Se}$ -Resonanzen anderer Bor-Selen-Verbindungen zu, über die in der Literatur<sup>30)</sup> berichtet wird, jedoch ohne Angabe dieses Sachverhalts. Aus den Linienbreiten  $h_{1,2}(^{77}\text{Se})$  läßt sich die transversale Relaxationszeit  $T_2(^{77}\text{Se})$  ermitteln, deren Verkürzung überwiegend auf der partiell relaxierten skalaren Kopplung  $^1J(^{77}\text{Se}^{11}\text{B})$  beruht. Somit läßt sich die transversale skalare Relaxationszeit  $T_2^{\text{SC}}(^{77}\text{Se})$  abschätzen. Aus der Linienbreite der  $^{11}\text{B}$ -Resonanzen erhält man die Quadrupolrelaxationszeit  $T^{\text{Q}}(^{11}\text{B})$ , und über die Beziehung<sup>34)</sup>

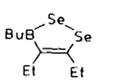
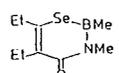
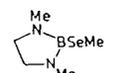
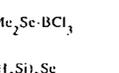
$$[T_2^{\text{SC}}(^{77}\text{Se})]^{-1} = 4/3 \pi^2 [^1J(^{77}\text{Se}^{11}\text{B})]^2 3/2 / (3/2 + 1) T^{\text{Q}}(^{11}\text{B})$$

kann die Größe von  $^1J(^{77}\text{Se}^{11}\text{B})$  errechnet werden ( $T_1^{\text{SC}}$  wird dabei vernachlässigt). Für **1a**,  $(\text{OC})_3\text{Fe}\eta^4\text{-1a}$ ,  $(\text{OC})_3\text{Ru}\eta^4\text{-1a}$  und  $\text{Ni}(\eta^4\text{-1a})_2$  ergibt sich  $|^1J(^{77}\text{Se}^{11}\text{B})| = 60 \pm 10$  Hz. Da es keine Hinweise auf das Vorzeichen der jeweiligen Kopp-

lungskonstanten gibt, können hieraus keine weiteren Schlüsse gezogen werden. In den Komplexen  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}\eta^4\text{-1a}$ , **1b** werden die  $^{77}\text{Se}$ -Resonanzen zusätzlich verbreitert, vermutlich eine Folge skalarer  $^{77}\text{Se}^{59}\text{Co}$ -Wechselwirkungen.

In den Silicium-Selen-Verbindungen sind die  $^{77}\text{Se}$ -Kerne viel stärker abgeschirmt (Tab. 5) als in den Selenoboranen, woran sich auch in den entsprechenden  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ - bzw.  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ -Derivaten (bisher nicht untersucht) nichts ändern sollte (vgl. auch  $\delta(^{77}\text{Se})$  für  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{Se} = -547.0^{28)}$ . Sucht man nach NMR-Vergleichsdaten für einen bestimmten Kern, bieten sich oft die NMR-Parameter für andere Elemente der gleichen Gruppe des Periodensystems an. Ein Vergleich zwischen den  $\delta(^{77}\text{Se})$ - und  $\delta(^{17}\text{O})$ -Werten analoger Verbindungen zeigt eine grobe Übereinstimmung im Trend der Werte, jedoch tritt die Zunahme der  $^{77}\text{Se}$ -Abschirmung im Fall der Silyl-Derivate stärker in den Vordergrund als bei  $\delta(^{17}\text{O})$ -Werten entsprechender Sauerstoff-Verbindungen<sup>7,35,36)</sup>. Weiterhin fällt auf, daß sich die  $\delta(^{77}\text{Se})$ -Werte von Methylbis(methylseleno)boran und  $(9\text{-BBN})_2\text{Se}^{13)}$  nur wenig unterscheiden [ $\Delta\delta(^{77}\text{Se}) = 33.7$  ppm], während die entsprechenden  $\delta(^{17}\text{O})$ -Werte sehr stark differieren [ $\Delta\delta(^{17}\text{O}) = 154.3$  ppm<sup>35)</sup>], dabei gilt es, noch zusätzlich den viel kleineren Gesamtbereich der  $^{17}\text{O}$ -chemischen Verschiebungen gegenüber  $^{77}\text{Se}$ -chemischen Verschiebungen zu berücksichtigen].

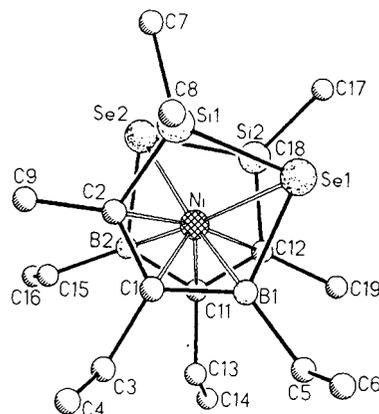
Tab. 5.  $\delta(^{77}\text{Se})$ -,  $\delta(^{11}\text{B})$ - und  $\delta(^{29}\text{Si})$ -Werte einiger Bor-Selen- und Silicium-Selen-Verbindungen

Verbindung	$\delta(^{77}\text{Se})$	$\delta(^{11}\text{B})$	$\delta(^{29}\text{Si})$ [ $^{177}\text{Se}^{29}\text{Si}(\text{Hz})$ ]	Lösungs- mittel	Lit.
$\text{Me}_2\text{Se}$	0.0	—	—	—	—
$\text{MeB}(\text{ScMe})_2$	153.5	73.0	—	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	29)
$(9\text{-BBN})_2\text{Se}$	187.2	85.3	—	$\text{C}_6\text{D}_6$	13)
$(9\text{-BBN-Sc})_2$	260.0	—	—	$\text{C}_6\text{D}_6$ (50°C)	13)
$\text{Me}_3\text{P} \cdot (9\text{-BBN})_2\text{Se}$	96.0	85.7 -4.9	—	$\text{C}_6\text{D}_6$ (50°C)	13)
	610.3(1)	71.9	—	$\text{CDCl}_3$	30a)
	434.7(2)	—	—	$\text{CDCl}_3$	30a)
	230.6	50.0	—	$\text{CDCl}_3$	30b)
	-242.0	31.7	—	$\text{C}_6\text{H}_6$	29)
$\text{Me}_2\text{Se} \cdot \text{BCl}_3$	172.1	4.5	—	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	29)
$(\text{H}_3\text{Si})_2\text{Se}$	-666.0	—	-57.1 [110.6]	—	26)
$(\text{H}_2\text{Si-Se})_3$	-409.3	—	-32.7	$\text{C}_6\text{H}_6$	31)

In den Oxaboranen spielen bekanntlich neben den  $\sigma$ -Bindungseffekten  $\text{BO}(\text{pp})\pi$ -Wechselwirkungen eine große Rolle, wohingegen in den Selenaboranen  $\sigma$ -Effekte für die  $\delta$ -Werte dominieren. Da in **1a, b** eine B-Se-Si-Einheit vorliegt, ist zu erwarten, daß der abschirmende Einfluß der Nachbarschaft des trigonal-planar umgebenen Bor-Atoms auf den  $^{77}\text{Se}$ -Kern zum Teil von dem abschirmenden Effekt der Silylgruppe kompensiert wird. Die  $\delta(^{77}\text{Se})$ -Werte (**1a**: -95.2, **1b**: -80.9) bestätigen dies, vergleicht man z. B. mit  $\delta(^{77}\text{Se})$  für  $(9\text{-BBN})_2\text{Se}$ <sup>13)</sup> (+187.2). Bei Adduktbildung am Bor-Atom (z. B. **Py-1a, b**, **TMP-1a**) wird der abschirmende Effekt aufgehoben, und die  $^{77}\text{Se}$ -Resonanzen werden um > 200 ppm zu niedrigen Frequenzen verschoben. Bemerkenswert ist der Abschirmungsgewinn [ $\Delta\delta(^{77}\text{Se}) = -72.3$  bzw. -51.8 ppm] für die  $^{77}\text{Se}$ -Kerne in **1a, b**- $\text{AlCl}_3$  (gegenüber **1a, b**), vergleicht man mit der Änderung  $\Delta\delta(^{77}\text{Se}) = +172.1$  beim Übergang von  $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$  zu  $(\text{CH}_3)_2\text{Se} \cdot \text{BCl}_3$  (Tab. 5). Hier bietet sich die gleiche Erklärung an wie für die  $\delta(^{11}\text{B})$ -Werte, daß in **1a, b**- $\text{AlCl}_3$  die  $\sigma$ - $\pi^*$ -Energiedifferenz größer ist als in **1a, b**. Besonders auffallend sind die  $^{77}\text{Se}$ -Resonanzen bei niedrigen Frequenzen und der große Bereich der  $\delta(^{77}\text{Se})$ -Werte [ $\text{Ni}(\eta^4\text{-1b})_2$ : -450.0 bis  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}\eta^4\text{-1a}$ : -726.6] für die  $\eta^4$ -Metallkomplexe. Im Gegensatz zu diesen Beobachtungen findet man bei der Komplexbildung von  $\text{RSeR}'$  in der Regel einen Abschirmungsverlust für die  $^{77}\text{Se}$ -Kerne<sup>28)</sup>. Es gibt bisher keine  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Daten für Metallkomplexe, die sich mit denen der hier beschriebenen  $\eta^4$ -Metallkomplexe vergleichen lassen. In ihrer Abhängigkeit von  $L_nM$  ähneln die  $\delta(^{77}\text{Se})$ -Werte im Trend den  $\delta(\text{N})$ -Werten entsprechender Aza-Derivate<sup>4)</sup>, jedoch nicht den  $\delta(^{31}\text{P})$ -Werten der Phospha-Derivate<sup>1)</sup>.

Kristallstrukturanalyse von  $\text{meso-Ni}(\eta^4\text{-1a})_2$ 

Die Röntgenstrukturanalyse<sup>37)</sup> der dunkelroten Kristalle von  $\text{Ni}(\eta^4\text{-1a})_2$  ergab, daß die beiden an das Nickel-Atom  $\eta^4$ -gebundenen, cycloenantiotopen **1a**-Ringe (vgl. Abb. 1) entgegengesetzten Drehsinn haben. Festes  $\text{Ni}(\eta^4\text{-1a})_2$  mit dem Schmelzpunkt 114°C liegt somit wie die bisher bekannten Nickel-Sandwich-Verbindungen mit jeweils zwei  $\text{C}_2\text{SiSB}$ -<sup>7)</sup> oder  $\text{C}_2\text{SiPB}$ -Ringen<sup>1)</sup> als *meso*-Isomer in bestimmter gestaffelter Konformation (vgl. Abb. 2) vor.

Abb. 2. Darstellung von  $\text{meso-Ni}(\eta^4\text{-1a})_2$  als Aufsicht auf die BSeCC-Ebenen

Ausgewählte Atomabstände und -winkel des festen  $\text{meso-Ni}(\eta^4\text{-1a})_2$  sind in Tab. 6 zusammengestellt.

Tab. 6. Ausgewählte Atomabstände und -winkel von  $\text{meso-Ni}(\eta^4\text{-1a})_2$ <sup>a)</sup>

Atomabstand <sup>b)</sup>	Länge (pm)	
Ni-Se(1), Ni-Se(2)	248.5(1)	249.4(1)
Ni-B(1), Ni-B(2)	214.8(4)	214.1(4)
Ni ··· Si(1), Ni ··· Si(2)	289.5(1)	290.1(1)
Ni-C(1), Ni-C(2)	208.3(4)	214.2(2)
Ni-C(11), Ni-C(12)	207.8(4)	215.6(4)
Si(1)-Se(1), Si(2)-Se(2)	229.7(1)	229.5(1)
Si(1)-C(7), Si(2)-C(17)	185.9(4)	186.7(4)
Si(1)-C(8), Si(2)-C(18)	185.8(4)	187.0(5)
B(1)-Se(1), B(2)-Se(2)	204.7(5)	204.7(5)
B(1)-C(1), B(2)-C(11)	154.3(5)	152.5(6)
C(1)-C(2), C(11)-C(12)	140.0(5)	140.1(5)
Winkel <sup>b)</sup>		(°)
Se(1)-Si(1)-C(2), Se(2)-Si(2)-C(12)	94.9(1)	95.1(1)
B(1)-Se(1)-Si(1), B(2)-Se(2)-Si(2)	87.6(1)	87.3(1)
C(1)-B(1)-Se(1), C(11)-B(2)-Se(2)	112.8(3)	113.5(3)
C(2)-C(1)-B(1), C(12)-C(11)-B(2)	118.7(3)	118.9(4)
Si(1)-C(2)-C(1), Si(2)-C(12)-C(11)	114.4(3)	114.2(3)
Se(1)-Si(1)-C(7), Se(2)-Si(2)-C(17)	114.6(1)	113.0(1)
Se(1)-Si(1)-C(8), Se(2)-Si(2)-C(18)	110.6(1)	111.6(1)
C(2)-Si(1)-C(7), C(12)-Si(2)-C(17)	114.6(2)	116.0(2)
C(7)-Si(1)-C(8), C(17)-Si(2)-C(18)	108.4(2)	108.3(2)
c [Se(1)-B(1)-C(1)-C(2)]-Ni-c [Se(2)-B(2)-C(11)-C(12)]	172.0	

<sup>a)</sup> Numerierung der Atome entsprechend Abb. 1. — <sup>b)</sup> Vgl. entsprechende Werte des  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{SiSB})_2$ -Sandwichs in Tab. 8 der Lit.<sup>3)</sup>.

Die Se1-, B1-, C1- und C2-Atome bzw. die Se2-, B2-, C11- und C12-Atome liegen jeweils in annähernd einer Ebene. Die Interplanarwinkel zwischen der Se1-B1-C1-C2- und

Se1-Si1-C2-Ebene bzw. der Se2-B2-C11-C12- und Se2-Si2-C12-Ebene betragen 32.3 bzw. 31.6°. Der Winkel zwischen den Mittelpunkten der beiden Ringe und dem Nickel-Atom wird mit 172.0° gemessen. Die beiden C<sub>2</sub>SeB-Ringebenen von Ni(η<sup>4</sup>-1a)<sub>2</sub> sind vom Ni-Atom 1.806 bzw. 1.812 Å entfernt.

Die experimentellen Angaben zur Molekülstruktur von meso-Ni(η<sup>4</sup>-1a)<sub>2</sub><sup>38)</sup> findet man in Tab. 8, die Atomkoordinaten in Tab. 9.

Wir danken Herrn Dr. D. Schlosser, Chemische Fabrik Pfersee GmbH, Augsburg für seine Unterstützung bei der Messung der <sup>29</sup>Si- und <sup>77</sup>Se-NMR-Spektren.

### Experimenteller Teil

Sämtliche Experimente wurden bei striktem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Die Gehalte an C, H, Al, B, Cl, Co, Fe, N, Ni, P, Ru, Se und Si sind bei Dornis und Kolbe in Mülheim an der Ruhr bestimmt worden.

**Geräte:** DSC: DuPont 1090. — IR: Perkin-Elmer 297. — MS<sup>39a)</sup>: Finnigan MAT CH 5 für flüssige und feste Proben, CEC 103 für Gase. — <sup>1</sup>H-NMR<sup>39b)</sup>: Bruker AM 200. — <sup>11</sup>B-NMR<sup>39b)</sup>: Bruker AC-200 (64.2 MHz); δ<sup>11</sup>B = 0 für (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O – BF<sub>3</sub> (extern). — <sup>13</sup>C-NMR<sup>39b)</sup>: Bruker AC-200 (50.2 MHz) und WM 300 (75.4 MHz). — <sup>29</sup>Si-NMR<sup>39c)</sup>: Bruker WP 200 und AC 200 (39.8 MHz); TMS extern. — <sup>31</sup>P-NMR<sup>39b)</sup>: Bruker AC-200 (81 MHz), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> extern. — <sup>77</sup>Se-NMR<sup>39c)</sup>: Bruker AC 200 (38.2 MHz), δ<sup>77</sup>Se = 0 für (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Se (extern). — Belichtungsapparat<sup>39d)</sup>: Hg-Mittel/Hochdrucklampe HPK 125 W/L, Philips.

**Ausgangsverbindungen:** A<sup>7)</sup>, B<sup>7)</sup>, (3a)<sup>8)</sup>, Na[(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>BH]<sup>40,41)</sup>, [(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>BH]<sub>2</sub><sup>42)</sup>, (9-BBN)<sub>2</sub><sup>42)</sup>, TMP<sup>43)</sup>, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Co(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>44)</sup> und CDT-Ni<sup>45)</sup> sind nach Literaturangaben hergestellt worden. — Bezogen wurden elementares Selen (E. Merck), AlCl<sub>3</sub> (Riedel de Haën), Methanol (Union Wesseling), Acetylaceton (Wacker-Chemie), Pyridin (Rütgers), Fe(CO)<sub>5</sub> und Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> (Ventron). — Sämtliche Lösungsmittel [Pentan, Hexan, Toluol, Xylol, Mesitylen, 1,2-Dimethoxyethan (DME), Tetrahydrofuran (THF)] machte man vor Gebrauch luft- und wasserfrei und bewahrte die Flüssigkeiten unter Argon als Schutzgas auf.

**Reaktionen von Selen mit Organobor-Wasserstoff-Reagenzien:** Aus Tab. 7 sind die volumetrisch bestimmten H<sub>2</sub>-Mengen zu entnehmen, die bei Einwirkung von überschüssigen >BH-Organobor-

ranen bzw. überschüssigem >BH-Organoborat auf Selen und (zum Vergleich) auf Schwefel gebildet werden.

**Dinatriumselenid, Na<sub>2</sub>Se:** 128.1 g (1.05 mol) Natrium-triethylhydroborat und 41.47 g (0.525 mol) graues Selen-Pulver in 100 ml Toluol erhitzt man ca. 10 h unter Rückfluß. Unter Aufhellen und Bildung einer trüben Suspension werden 10.5 ml (89%) H<sub>2</sub> aufzufangen. Man filtriert vom Feststoff ab, wäscht wiederholt mit Pentan, trocknet i. Vak. und erhält 63.87 g (97%) schwach violett Na<sub>2</sub>Se. Na<sub>2</sub>Se (124.9) Ber. Se 63.20 Gef. Se 62.19

**Dinatriumdiselenid, Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>:** 37.49 g (307 mmol) Natrium-triethylhydroborat erhitzt man mit 24.26 g (307 mmol) grauem Selen-Pulver in 50 ml Toluol 9 h unter Rückfluß und fängt insgesamt 3.27 l (95%) H<sub>2</sub> (MS) auf. Man filtriert vom Feststoff ab, wäscht diesen wiederholt mit Pentan, trocknet i. Vak. und erhält 28.1 g (90%) rotbraunes Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>.

Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (203.9) Ber. Se 77.45 Gef. Se 76.24

#### Herstellung der C<sub>3</sub>SiSeB-Ringverbindungen 1a und b

**4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-selenasilaborol (1a) aus A und Na<sub>2</sub>Se:** 9.22 g (39 mmol) A in 20 ml 1,2-Dimethoxyethan (DME) tropft man in 50 min zu 4.86 g (39 mmol) Na<sub>2</sub>Se in 20 ml DME. Die Temp. steigt bis ca. 39°C an, die violette Suspension wird grau und sehr voluminös. Nach 2 h Rühren bei 40°C verdünnt man mit ca. 100 ml Pentan, filtriert von 4.64 g Feststoff (Ber. NaCl 4.54 g) ab und erhält nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. (14 Torr; Bad < 50°C) 7.24 g (76%) gelbes 1a mit Sdp. 45–47°C/0.001 Torr. — IR (unverdünnt): 1550 cm<sup>-1</sup> (C=C). — MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1–3.

C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>BSeSi (245.1)

Ber. C 44.10 H 7.81 B 4.41 Se 32.21 Si 11.45

Gef. C 43.94 H 7.99 B 4.30 Se 32.26 Si 11.30

**4,5-Diethyl-2,5-dihydro-3-isopropenyl-2,2-dimethyl-1,2,5-selenasilaborol (1b):** Die Lösung von 7.90 g (30 mmol) B in 20 ml DME tropft man in ca. 1 h zu 3.74 g (30 mmol) Na<sub>2</sub>Se in 40 ml DME. Unter Temperatursteigerung bis ca. 36°C wird die violette Suspension nach weiteren 4 h bei 40°C grau. Die voluminöse Suspension verdünnt man mit Pentan und filtriert von 3.87 g Feststoff (Ber. 3.5 g NaCl) ab. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. (14 Torr; Bad < 50°C) destillieren 5.5 g (68%) gelbes 1b mit Sdp. 49°C/0.001 Torr. — IR (unverdünnt): 1620, 1535 cm<sup>-1</sup> (C=C). — MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1, 2 und 4.

C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>BSeSi (271.1)

Ber. C 48.73 H 7.82 B 3.98 Se 29.13 Si 10.37

Gef. C 48.62 H 7.79 B 4.04 Se 29.33 Si 10.27

**1a und 2,2,4,4,6,6-Hexamethylcyclotrisilaseselenan (2) aus A und Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>:** Beim 45min. Zutropfen von 4.62 g (19.5 mmol) A in 10 ml DME zu 3.98 g (19.5 mmol) Na<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> in 50 ml DME steigt die Temp. auf ca. 40°C. Nach 4.5 h Rühren bei 40–50°C filtriert man von 3.81 g (Ber. 2.28 g NaCl) ab, engt bei 12 Torr ein und erhält aus 4.65 g Produkt i. Vak. 3.23 g (67%) 1a mit Sdp. 25–30°C/0.001 Torr sowie 0.84 g dunkelroten Rückstand mit 2 [MS<sup>16)</sup>: m/z (%) = 414 (15), 412 (17), 399 (15), 397 (19), 261 (38), 123 (15), 73 (100)].

**1a, Nachweis von Cyclophenylphosphor-Verbindungen (4)<sub>n</sub> und (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P)<sub>4</sub>Se (5) aus (3a)<sub>2</sub> und elementarem Selen:** Nach 1stdg. Erhitzen von 3.64 g (6.6 mmol) (3a)<sub>2</sub><sup>8)</sup> und 1.05 g (13.3 mmol) grauem Selen-Pulver in 60 ml Toluol auf 80°C ist das Selen vollständig in Lösung gegangen. Man rührt 3 h, engt die grüngelbe Lösung i. Vak. (14 Torr, Bad < 50°C) ein und erhält 3.03 g (93%) farbloses 1a mit Sdp. 28–32°C/0.01 Torr neben 1.59 g blaßgelbem, festem Rückstand mit (4)<sub>n</sub> (n = 4–6) und 5. — MS: m/z = 432 [M<sup>+</sup> von (4)<sub>4</sub>]; 540 [M<sup>+</sup> von (4)<sub>5</sub>]; 512 (M<sup>+</sup> von 5). — <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ =

Tab. 7. Volumetrisch bestimmte H<sub>2</sub>-Menge aus Organobor-Wasserstoff-Reagenzien mit Selen bzw. Schwefel<sup>10)</sup>

Chalkogen			Reagenz				Bedingungen		Volumetrie mmol Gas mmol S (Se)
Art (Molmasse)	mg	mmol	Art <sup>a)</sup>	%o <sub>oo</sub> BH	mg	mmol	Zeit (Min)	Temp. (°C)	
1/8 S <sub>8</sub> (32.06)	80.7	2.52	1	8.50	811.2	6.89	120	130	0.54
	114.5	3.57	2	8.26	2823.7	23.32	900	130	0.99
	29.9	0.93	3	4.21	1078.1 <sup>b)</sup>	4.53	120	130	0.99
1/x Se <sub>x</sub> (78.96)	95.3	1.21	1	8.45	861.2	7.27	370	135	1.02
	121.5	1.54	2	8.26	669.5	5.53	120	135	1.0
	73.2	0.93	3	4.21	1161.1	4.88	360	135	0.94

<sup>a)</sup> Reagenz 1: Tetrapropyldiboran(6), unverdünnt; 2: (9-BBN)<sub>2</sub> in Mesitylen; 3: Na[(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>BH] in Xylol. — <sup>b)</sup> Äußerst heftige Raumtemp.-Reaktion bei Zugabe von 3.

−47.5<sup>46</sup> [ca. 14% (4)<sub>4</sub>]; −21.2<sup>46</sup> [ca. 2% (4)<sub>6</sub>]; −2.9 [ca. 76% (4)<sub>5</sub>]; 109.2, 85.6 (ca. 8% 5)<sup>19</sup>.

*4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-thiasilaborol (7a)*, *Nachweis von (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P)<sub>n</sub> (4)<sub>n</sub> mit n = 4, 5 und (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P)<sub>4</sub>S (6) aus (3a)<sub>2</sub> und elementarem Schwefel*: Die farblose Lösung von 1.20 g (2.2 mmol) (3a)<sub>2</sub> und 0.14 g (4.4 mmol) Schwefel-Pulver in 20 ml Toluol wird nach ca. 7 h Rühren bei 80°C schwach gelb. Man entfernt das Lösungsmittel bei 14 Torr (Bad bis 40°C), destilliert 0.74 g (86%) **7a** (<sup>11</sup>B-, <sup>13</sup>C-NMR)<sup>9</sup> mit Sdp. 30°C/0.001 Torr ab und erhält 0.66 g blaßgelbes, wachsartiges Gemisch aus (4)<sub>4</sub>, (4)<sub>5</sub> und **6** [MS: *m/z* = 432 [M<sup>+</sup> von (4)<sub>4</sub>]; 540 [M<sup>+</sup> von (4)<sub>5</sub>]; 464 (M<sup>+</sup> von **6**). − <sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = −48.3 [ca. 10% (4)<sub>4</sub>]; −3.9 [ca. 79% (4)<sub>5</sub>]; 116.0, 67.7 (ca. 11% **6**); vgl. Lit.<sup>21</sup>: 116.6, 69.1. − **6** aus Toluol: Schmp. 154–157°C<sup>20,47</sup>.

#### Reaktionen von **1a**

**1a** mit *Methanol*: 2.66 g (10.9 mmol) **1a** und 0.69 g (21.7 mmol) Methanol vereinigt man bei −78°C und läßt die Temp. langsam auf ca. −20°C ansteigen. Unter Aufschäumen und rascher Temperatursteigerung wird bis Raumtemp. Gas (H<sub>2</sub>Se?) frei. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. erhält man aus dem gelben Gemisch i. Vak. 2.31 g (93%) **8**<sup>71</sup> mit Sdp. 38–39°C/0.001 Torr.

**1a** mit *Acetylaceton*: 0.97 g (9.7 mmol) Acetylaceton gibt man rasch zu 2.37 g (9.7 mmol) **1a** (Wärmeentwicklung). Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. enthält die dunkelrote Lösung 38% **9**<sup>71</sup> [δ(<sup>11</sup>B) = 51.1] und 62% **10** [δ(<sup>11</sup>B) = 11.4; δ(<sup>1</sup>H) = 15.4, SeH]. Aus dem Gemisch lassen sich bei 0.001 Torr 0.68 g (38%) (MS, <sup>1</sup>H-, <sup>11</sup>B-NMR) entfernen. Der Rückstand besteht aus einem Gemisch [δ(<sup>11</sup>B) = 11.6, sh ca. 8.4 ppm, wenig 51.2 ppm].

**1a** mit *Selen*: Beim Erhitzen äquimolarer Mengen **1a** und Selen-Pulver auf ca. 150°C erhält man eine Lösung, in der sich massenspektrometrisch (*m/z* = 414) und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch [δ(<sup>1</sup>H) = 0.87] **2** nachweisen läßt.

#### σ-Komplexierungen der C<sub>3</sub>SiSeB-Verbindungen

##### a) Von **1a**

(*SeAl*)-*4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-selenasilaborol-Trichloraluminium (1a-AlCl<sub>3</sub>)*: Die Lösung von 1.14 g (4.7 mmol) **1a** in 3 ml Hexan gibt man bei ca. −20°C zu 0.62 g (4.7 mmol) AlCl<sub>3</sub> in 20 ml Hexan. Nach 4.5 h Rühren bei ca. −20°C entfernt man bei ca. −10°C/0.001 Torr das Hexan vom sehr feinen Niederschlag und erhält 1.6 g (91%) **1a-AlCl<sub>3</sub>** mit Schmp. 44–46°C, das in Toluol bis ca. 100°C vollkommen unverändert bleibt (<sup>11</sup>B-NMR). − NMR-Daten vgl. Tab. 2 und 3.

C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>AlBCl<sub>3</sub>SeSi (378.4)

Ber. C 28.56 H 5.06 Al 7.13 B 2.85 Cl 28.10 Se 20.86 Si 7.42  
Gef. C 28.57 H 4.94 Al 7.06 B 2.93 Cl 28.21 Se 20.66 Si 7.44

*Pyridin-(4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-selenasilaborol) (Py-1a)*: 0.86 g (10.9 mmol) Pyridin gibt man rasch zu 2.53 g (10.3 mmol) **1a** in 10 ml Toluol. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. entfernt man von der gelben Lösung alles Flüchtige und erhält 3.0 g (90%) blaßgelbes Py-**1a** mit Schmp. 64–66°C. − NMR-Daten vgl. Tab. 2 und 3.

C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>BNSeSi (324.2)

Ber. C 51.86 H 7.46 B 3.33 N 4.32 Se 24.35 Si 8.66  
Gef. C 51.84 H 7.66 B 3.40 N 4.26 Se 24.21 Si 8.74

*Trimethylphosphan-(4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-selenasilaborol) (TMP-1a)*: 1.2 ml (ca. 13 mmol) TMP pipetiert man rasch zu 2.04 g (8.3 mmol) **1a** in 15 ml Hexan (leichte Erwärmung). Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. entfernt man bei 14 Torr alles Flüchtige und erhält 2.51 g (94%) farbloses, viskoses

TMP-**1a** mit Sdp. 70–75°C/0.01 Torr. − MS: kein M<sup>+</sup>; *m/z* = 246 (**1a**), 76 (TMP). − NMR-Daten vgl. Tab. 2 und 3.

C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>BPSeSi (321.2)

Ber. C 44.86 H 8.47 B 3.36 P 9.65 Se 24.58 Si 8.75  
Gef. C 44.67 H 8.70 B 3.34 P 9.65 Se 24.90 Si 8.61

##### b) Von **1b**

(*SeAl*)-*4,5-Diethyl-2,5-dihydro-3-isopropenyl-2,2-dimethyl-1,2,5-selenasilaborol-Trichloraluminium (1b-AlCl<sub>3</sub>)*: Die Lösung von 2.33 g (8.6 mmol) **1b** in 5 ml Hexan tropft man in ca. 15 min in die auf −20°C gekühlte Suspension von 1.15 g (8.6 mmol) AlCl<sub>3</sub> in 20 ml Hexan und läßt bei ca. −20°C 3 h rühren. Nach Entfernen der Lösungsmittel vom feinen, beigefarbenen Niederschlag (0.001 Torr) erhält man 3.15 g (91%) **1b-AlCl<sub>3</sub>** (≥ 20°C Zersetzung).

C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>AlBCl<sub>3</sub>SeSi (404.4)

Ber. C 32.67 H 5.23 Al 6.67 B 2.67 Cl 26.30 Se 19.52 Si 6.94  
Gef. C 32.24 H 5.40 Al 6.43 B 2.52 Cl 26.50 Se 19.89 Si 6.99

*Pyridin-(4,5-Diethyl-2,5-dihydro-3-isopropenyl-2,2-dimethyl-1,2,5-selenasilaborol) (Py-1b)*: 0.59 g (7.5 mmol) Pyridin und 2.01 g (7.4 mmol) **1b** werden in 20 ml Toluol vereinigt (Temperaturanstieg). Nach ca. 2 h Rühren der gelben Lösung bei Raumtemp. entfernt man das Toluol bei 0.001 Torr und erhält 2.22 g (86%) hellgelbes Py-**1b** mit Schmp. 83–85°C.

C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>BNSeSi (350.2)

Ber. C 54.87 H 7.48 B 3.03 N 3.99 Se 22.54 Si 8.01  
Gef. C 54.74 H 7.52 B 3.01 N 3.88 Se 22.62 Si 8.15

#### π-Komplexierungen der C<sub>3</sub>SiSeB-Ringe

##### a) Mit **1a**

*Tricarbonyl(η<sup>4</sup>-4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-selenasilaborol)eisen [(OC)<sub>3</sub>Fe-η<sup>4</sup>-1a]*: Die Lösung von 0.57 g (2.91 mmol) Fe(CO)<sub>5</sub> und 0.63 g (2.57 mmol) **1a** in 70 ml Hexan belichtet man unter Rühren 20 min, wobei sich 115 Nml (100%) CO abspalten. Die schwach gelbe Lösung wird orangebraun. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 12 Torr erhält man beim Sublimieren i. Vak. (0.001 Torr/40–50°C) 0.76 g (77%) dunkelrotes, wachsartiges (OC)<sub>3</sub>Fe-η<sup>4</sup>-**1a**. − IR (Paraffin): 2030 cm<sup>−1</sup>, 1965, 1935 (CO). − MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1–3.

C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>BF<sub>3</sub>FeO<sub>3</sub>SeSi (385.0)

Ber. C 37.43 H 4.98 B 2.81 Fe 14.52 Se 20.51 Si 7.30  
Gef. C 38.42 H 5.02 B 2.70 Fe 14.19 Se 19.84 Si 7.25

*Tricarbonyl(η<sup>4</sup>-4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-selenasilaborol)ruthenium [(OC)<sub>3</sub>Ru-η<sup>4</sup>-1a]*: 1.08 g (4.40 mmol) **1a** und 0.91 g (1.42 mmol) Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> in 15 ml Mesitylen entwickeln bei 110–140°C in 4 h 99.3 Nml (4.43 mmol) CO. Nach Abfiltrieren von wenig Schwebstoffen engt man bei 0.001 Torr ein und erhält 1.50 g (82%) gelbes (OC)<sub>3</sub>Ru-η<sup>4</sup>-**1a** mit Sdp. 72–76°C/0.001 Torr. − IR (Paraffin): 2050 cm<sup>−1</sup>, 1990, 1980. − MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1–3.

C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>BO<sub>3</sub>RuSeSi (430.2)

Ber. C 33.50 H 4.45 B 2.51 Ru 23.49 Se 18.35 Si 6.52  
Gef. C 32.73 H 4.66 B 2.61 Ru 23.94 Se 18.76 Si 6.48

(η<sup>5</sup>-Cyclopentadienyl)(η<sup>4</sup>-4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-selenasilaborol)cobalt (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co-η<sup>4</sup>-**1a**): Beim Erwärmen des Gemischs aus 0.89 g (3.63 mmol) **1a** und 0.48 g (2.66 mmol) C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in 10 ml Toluol auf 20–50°C werden in 1.5 h 88.9 ml (75%) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> abgespalten. Nach Abfiltrieren von wenig Schwebstoffen und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile i. Vak. (0.001 Torr, Bad < 50°C) destillieren 0.69 g (70%) dunkelgrünes,

viskoses  $C_5H_5Co-\eta^4-1a$  mit Sdp. 74–80°C/0.001 Torr. – MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1–3.

$C_{14}H_{24}BCoSeSi$  (369.1)  
Ber. C 45.55 H 6.55 B 2.02 Co 15.96 Se 21.39 Si 7.60  
Gef. C 45.26 H 6.76 B 2.04 Co 15.60 Se 21.18 Si 7.98

*meso-Bis*( $\eta^4-4,5$ -diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-selenasilaborol)nickel [*meso-Ni*( $\eta^4-1a$ )<sub>2</sub>]: Das Gemisch aus 0.71 g (3.21 mmol) (Cyclododecatrien)nickel (CDT-Ni) und 4.35 g (17.7 mmol) **1a** wird 4 h auf 40–50°C erwärmt. Man nimmt die dunkelbraune Lösung in ca. 5 ml Pentan auf, filtriert von wenig Schwebstoffen ab und engt bei 12 Torr ein. Nach Entfernen von CDT und überschüssigem **1a** i. Vak. (0.001 Torr) sublimieren (Bad < 130°C/0.001 Torr) 1.06 g dunkelrotes, wachsartiges, nicht einheitliches (<sup>13</sup>C-NMR) *meso-Ni*( $\eta^4-1a$ )<sub>2</sub>. Nach Aufnehmen in wenig Pentan erhält man beim Abkühlen auf ca. –50°C 0.68 g (39%) dunkelrote Kristalle des einheitlichen (<sup>13</sup>C-NMR) *meso-Ni*( $\eta^4-1a$ )<sub>2</sub> mit Schmp. 112°C; DCS: 113–114°C (Zers.). – MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1–3; Röntgenstrukturanalyse vgl. Abb. 1 und 2.

$C_{18}H_{38}B_2NiSe_2Si_2$  (548.9)  
Ber. C 39.39 H 6.98 B 3.98 Ni 10.69 Se 28.77 Si 10.24  
Gef. C 39.20 H 7.04 B 3.88 Ni 10.91 Se 29.63 Si 10.40

Tab. 8. Daten zur Kristallstrukturanalyse von *meso-Ni*( $\eta^4-1a$ )<sub>2</sub>

Formel  $C_{18}H_{38}B_2NiSe_2Si_2$ , Molmasse 548.9, Kristalldaten: Größe 0.41 × 0.36 × 0.27 mm, System monoklin, Farbe dunkelrot,  $a = 11.785(2)$ ,  $b = 14.579(3)$ ,  $c = 14.872(3)$  Å,  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 100.54(2)$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 2512.2(8)$  Å<sup>3</sup>,  $d_{\text{ber.}} = 1.45$  g cm<sup>-3</sup>, Raumgruppe (Nr. Int. Tables)  $P2_1/c(14)$ ,  $Z = 4$ ; Diffraktometer: Nicolet R 3m/V,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 3.37$  mm<sup>-1</sup>,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $T = -153^\circ\text{C}$ , Datensammlung  $\omega$ -scan,  $F(000) = 1120$ , gemessene Reflexe 3474, unabhängige 3135, beobachtete 2842 [ $F_o \geq 4\sigma(F)$ ],  $\sin \Theta/\lambda_{\text{max}} = 0.53844$ , verfeinerte Parameter: 283, Strukturlösung: Direkte Methode, Rechner: Micro VAX II, Programmsystem: SHELXTL-PLUS,  $R = 0.026$ ,  $R_w = 0.033$ , max. Restelektronendichte 0.47 e Å<sup>-3</sup>.

b) Mit **1b**

*Tricarbonyl*( $\eta^4-4,5$ -diethyl-2,5-dihydro-3-isopropenyl-2,2-dimethyl-1,2,5-selenasilaborol)eisen [(OC)<sub>3</sub>Fe- $\eta^4-1b$ ]: Beim Belichten einer Lösung von 1.26 g (4.6 mmol) **1b** und 0.96 g (4.9 mmol) Fe(CO)<sub>5</sub> in 70 ml THF entwickeln sich in 4.5 h 200.9 ml (97%) CO. Nach Entfernen des THF bei 12 Torr und Aufnehmen in wenig Pentan wird von Schwebstoffen abfiltriert und wiederum eingengt. Man erhält beim Sublimieren (70–80°C/0.001 Torr) 1.40 g (73%) rotbraunes, wachsartiges (OC)<sub>3</sub>Fe- $\eta^4-1b$ . – IR (Paraffin): 2030 cm<sup>-1</sup>, 1975, 1940 (CO); 1620, 1610 (C=C). – MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1, 2 und 4.

$C_{14}H_{21}BFeO_3SeSi$  (411.0)  
Ber. C 40.91 H 5.15 B 2.63 Fe 13.58 Se 19.21 Si 6.83  
Gef. C 40.79 H 5.04 B 2.64 Fe 13.52 Se 19.39 Si 6.71

(OC)<sub>3</sub>Fe- $\eta^4-1b$  aus Py-**1b** mit Fe(CO)<sub>5</sub>: Die Lösung aus 1.16 g (3.3 mmol) Py-**1b** und 0.67 g (3.4 mmol) Fe(CO)<sub>5</sub> in 70 ml THF belichtet man 5 h unter Rühren. 84.3 ml (3.76 mmol) CO werden frei. Nach Einengen der dunkelroten Lösung i. Vak. verbleiben 1.58 g zähflüssiges Gemisch, das aus ca. 48% Py-**1b** [ $\delta(^{11}\text{B}) = 11.1$ ], 36% (OC)<sub>3</sub>Fe- $\eta^4-1b$  (29.5) und 16% nicht identifizierter Verbindung (46.7) besteht.

*Tricarbonyl*( $\eta^4-4,5$ -diethyl-2,5-dihydro-3-isopropenyl-2,2-dimethyl-1,2,5-selenasilaborol)ruthenium [(OC)<sub>3</sub>Ru- $\eta^4-1b$ ]: Das Gemisch aus 1.24 g (4.57 mmol) **1b** und 0.98 g (1.53 mmol) Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> wird in 20 ml Mesitylen auf 140°C erhitzt, wobei sich in 4 h

103.9 ml (100%) CO abspalten. Nach Abfiltrieren von wenig Schwebstoffen entfernt man das Lösungsmittel bei 0.001 Torr und sublimiert (75–80°C/0.001 Torr) 1.71 g (82%) wachsartiges, orangegelbes (OC)<sub>3</sub>Ru- $\eta^4-1b$ . – IR (Paraffin): 2045 cm<sup>-1</sup>, 1995, 1985, 1955 (CO); 1690, 1610 (C=C). – MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1, 2 und 4.

$C_{14}H_{21}BO_3RuSeSi$  (456.2)  
Ber. C 36.85 H 4.64 B 2.36 Ru 22.15 Se 17.30 Si 6.15  
Gef. C 37.04 H 4.65 B 2.43 Ru 22.28 Se 17.34 Si 6.26

Tab. 9. Atomkoordinaten (× 10<sup>4</sup>) und Temperaturfaktoren (pm<sup>2</sup> × 10<sup>-1</sup>) von *meso-Ni*( $\eta^4-1a$ )<sub>2</sub><sup>a)</sup>

Atom	x/a	y/b	z/c	U
Ni	2320(1)	514(1)	7961(1)	14(1)*
Si(1)	641(1)	1299(1)	8934(1)	17(1)*
Se(1)	2432(1)	800(1)	9622(1)	18(1)*
B(1)	3102(4)	1652(3)	8757(3)	18(1)*
C(1)	2209(3)	1940(3)	7916(2)	18(1)*
C(2)	1085(3)	1603(2)	7827(2)	17(1)*
C(3)	2567(3)	2553(3)	7188(3)	22(1)*
C(4)	2223(4)	3543(3)	7321(3)	28(2)*
C(5)	4356(3)	2010(3)	9081(3)	22(1)*
C(6)	4383(4)	2751(3)	9826(3)	29(2)*
C(7)	-508(3)	416(3)	8841(3)	24(1)*
C(8)	193(4)	2306(3)	9550(3)	27(1)*
C(9)	155(3)	1745(3)	6996(3)	22(1)*
Si(2)	2688(1)	-1452(1)	8056(1)	20(1)*
Se(2)	1112(1)	-762(1)	7194(1)	19(1)*
B(2)	2236(4)	-2(3)	6602(3)	19(2)*
C(11)	3453(3)	18(3)	7159(2)	16(1)*
C(12)	3688(3)	-468(3)	7984(3)	17(1)*
C(13)	4378(3)	608(3)	6852(3)	22(1)*
C(14)	5179(4)	19(3)	6384(3)	33(2)*
C(15)	1763(4)	394(3)	5621(3)	27(1)*
C(16)	1881(4)	-305(3)	4865(3)	37(2)*
C(17)	2462(4)	-1766(3)	9228(3)	28(2)*
C(18)	3115(4)	-2510(3)	7489(3)	34(2)*
C(19)	4827(3)	-440(3)	8650(3)	23(1)*

\* Äquivalente isotrope U, berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub>-Tensors

<sup>a)</sup> Numerierung der Atome entsprechend Abb. 1.

( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)( $\eta^4-4,5$ -diethyl-2,5-dihydro-3-isopropenyl-2,2-dimethyl-1,2,5-selenasilaborol)cobalt ( $C_5H_5Co-\eta^4-1b$ ): Die rotbraune Lösung von 0.98 g (3.6 mmol) **1b** und 0.61 g (3.4 mmol)  $C_5H_5Co(C_2H_4)_2$  in 15 ml Toluol entwickelt in 4 h bei 30–70°C 105 ml (69%) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und wird dunkelgrün. Nach Abfiltrieren von wenig Schwebstoffen engt man bei 14 Torr ein und erhält beim Sublimieren (Bad 100–120°C/0.001 Torr) 0.91 g (68%) wachsartiges  $C_5H_5Co-\eta^4-1b$ . – IR (Paraffin): 1610 cm<sup>-1</sup> (C=C). – MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1, 2 und 4.

$C_{16}H_{26}BCoSeSi$  (395.2)  
Ber. C 48.62 H 6.63 B 2.73 Co 14.91 Se 19.97 Si 7.10  
Gef. C 48.72 H 6.76 B 2.80 Co 14.84 Se 20.11 Si 6.89

*Bis*( $\eta^4-4,5$ -diethyl-2,5-dihydro-3-isopropenyl-2,2-dimethyl-1,2,5-selenasilaborol)nickel [*Ni*( $\eta^4-1b$ )<sub>2</sub>]: Das Gemisch aus 0.62 g (2.8 mmol) (Cyclododecatrien)nickel (CDT-Ni) und 5.09 g (18.8 mmol) **1b** rührt man 5 h bei ca. 50°C. Nach Abfiltrieren von wenig Schwebstoffen entfernt man CDT mit überschüssigem **1b** bei 0.001 Torr und kristallisiert bei 20 bis –80°C aus Pentan 0.83 g (49%) dunkelrotes Ni( $\eta^4-1b$ )<sub>2</sub> mit Zers.-P. 108°C. – IR (Paraffin): 1600 cm<sup>-1</sup> (C=C). – MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1, 2 und 4.

$C_{22}H_{42}B_2NiSe_2Si_2$  (601.0)  
Ber. C 43.96 H 7.04 B 3.59 Ni 9.76 Se 26.27 Si 9.34  
Gef. C 43.79 H 7.07 B 3.51 Ni 9.79 Se 25.81 Si 9.20

- <sup>11</sup> 86. Mitteilung über Borverbindungen; 85. Mitteilung: R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **121** (1988), 1941, voranstehend.
- <sup>21</sup> W. Siebert, Organobor-Selen-Verbindungen, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3a, (R. Köster, Ed.), S. 890ff., Thieme, Stuttgart 1982.
- <sup>31</sup> R. Köster, *Pure Appl. Chem.* **59** (1987) 907, dort S. 910.
- <sup>41</sup> R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.*, Manuskript in Vorbereitung.
- <sup>51</sup> R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 709.
- <sup>61</sup> R. Köster, G. Seidel, S. Amirkhali, R. Boese, G. Schmid, *Chem. Ber.* **115** (1982) 738.
- <sup>71</sup> R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 597.
- <sup>81</sup> R. Köster, G. Seidel, G. Müller, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1381.
- <sup>91</sup> J. A. Gladysz, J. L. Hornby, J. E. Garbe, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 1204.
- <sup>101</sup> R. Köster, W. Schübler, unveröffentlichte Ergebnisse über  $\text{>BH-}$  Boran- und  $\text{>BH-}$  Borat-Reduktionen (Kennzahlbestimmungen<sup>11)</sup> von Se,  $\text{SeO}_2$  und anderen Se-Verbindungen.
- <sup>111</sup> R. Köster, L. Synoradzki, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2850, dort S. 2862.
- <sup>121</sup> W. Siebert, F. Riegel, *Chem. Ber.* **106** (1973) 1012.
- <sup>131</sup> R. Köster, G. Seidel, M. Yalpani, Manuskript in Vorbereitung.
- <sup>141</sup> R. Köster, G. Seidel, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1988) 687.
- <sup>151</sup> M. Schmidt, H. Ruf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **321** (1963) 270.
- <sup>161</sup> D. P. Thompson, P. Boudjouk, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1466; MS- und NMR-Daten von  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiSe}]_3$ .
- <sup>171</sup> H. Heydt, M. Regitz, Di- und Polyphosphane und deren Derivate, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. E 1 (M. Regitz, Ed.), S. 225ff., Thieme, Stuttgart 1982.
- <sup>181</sup> M. Baudler, *Pure Appl. Chem.* **52** (1980) 755.
- <sup>191</sup>  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_4\text{Se}$  ist u. W. bisher nicht beschrieben.
- <sup>201</sup> M. Baudler, T. Vakraštas, D. Koch, K. Kipker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **408** (1974) 225.
- <sup>211</sup> P. R. Hoffman, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **14** (1975) 1997.
- <sup>221</sup> G. Schmid, R. Köster, Organobor-Übergangsmetall- $\pi$ -Komplexe, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3c (R. Köster, Ed.), S. 55ff., Thieme, Stuttgart 1984.
- <sup>231</sup> <sup>23a)</sup> H. Nöth, B. Wrackmeyer, NMR Spectroscopy of Boron Compounds, in *NMR Basic Principles and Progress* (R. Kosfeld, E. Fluck, P. Diehl, Eds.), Bd. 14, Springer, Heidelberg 1987. — <sup>23b)</sup> B. Wrackmeyer, R. Köster, Analytik der Organobor-Verbindungen, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3c (R. Köster, Ed.), S. 567, Thieme, Stuttgart 1984.
- <sup>241</sup> B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **20** (1988) 61–203.
- <sup>251</sup> R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **120** (1987) 669.
- <sup>261</sup> D. E. J. Arnold, J. S. Dryburgh, E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2518.
- <sup>271</sup> W. McFarlane, *Mol. Phys.* **12** (1967) 243.
- <sup>281</sup> H. C. E. McFarlane, W. McFarlane, in *Multinuclear NMR* (J. Mason, Ed.), Plenum Press, London 1987, S. 421–435 und dort zitierte Literatur.
- <sup>291</sup> H. Fußstetter, H. Nöth, B. Wrackmeyer, W. McFarlane, *Chem. Ber.* **110** (1977) 3172.
- <sup>301</sup> <sup>30a)</sup> C. Habben, A. Meller, *Chem. Ber.* **119** (1986) 9. — <sup>30b)</sup> C. Habben, A. Meller, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1189.
- <sup>311</sup> A. Haas, R. Hitze, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36** (1981) 1069.
- <sup>321</sup> <sup>32a)</sup> G. A. Morris, *J. Magn. Reson.* **41** (1980) 185. — <sup>32b)</sup> D. P. Burum, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **39** (1980) 163.
- <sup>331</sup> C. J. Jameson, J. Mason, in *Multinuclear NMR* (J. Mason, Ed.), Plenum Press, London 1987, S. 51–88, und dort zitierte Literatur.
- <sup>341</sup> A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, S. 264, Pergamon Press, Oxford 1961.
- <sup>351</sup> <sup>35a)</sup> W. Biffar, H. Nöth, H. Pommerening, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **113** (1980) 333. — <sup>35b)</sup> B. Wrackmeyer, R. Köster, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2022. — <sup>35c)</sup> K. von Werner, B. Wrackmeyer, *J. Fluorine Chem.* **31** (1986) 183.
- <sup>361</sup> E. Liepins, I. Zicmane, E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.* **306** (1986) 167.
- <sup>371</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse von meso-Ni( $\eta^4\text{-1a}$ ), können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53161, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>381</sup> G. M. Sheldrick, SHELXTL-PLUS, Ein komplettes Programmsystem zum Lösen, Verfeinern und Darstellen von Kristallstrukturen aus Beugungsdaten, Universität Göttingen, 1985.
- <sup>391</sup> <sup>39a)</sup> MS-Daten: D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr. — <sup>39b)</sup> NMR-Kartei, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr. — <sup>39c)</sup> Messungen bei der Chemischen Fabrik Ptersee GmbH in D-8900 Augsburg. — <sup>39d)</sup> Vgl. H.-D. Scharf, J. Fleischbauer, J. Aretz, Apparative Hilfsmittel zur Ausführung photochemischer Reaktionen, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. IV/5a, S. 41ff., Thieme, Stuttgart 1975.
- <sup>401</sup> P. Binger, R. Köster, *Inorg. Synth.* **15** (1974) 136.
- <sup>411</sup> R. Köster, Hydro-organo-borate, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), Bd. XIII/3b (R. Köster, Ed.), S. 798ff., 806, Thieme, Stuttgart 1983.
- <sup>421</sup> R. Köster, P. Binger, *Inorg. Synth.* **15** (1974) 141.
- <sup>431</sup> TMP aus  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$  mit  $\text{CH}_3\text{MgCl}$  nach W. Wolfsberger, H. Schmidbaur, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **4** (1974) 149.
- <sup>441</sup> K. Jonas, *Adv. Organomet. Chem.* **19** (1981) 97, dort S. 114.
- <sup>451</sup> B. Bogdanović, M. Kröner, G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* **699** (1966) 1.
- <sup>461</sup> J. Hahn, Higher Order  $^{31}\text{P}$  NMR Spectra of Polyphosphorus Compounds, in *P-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis* (J. G. Verkade, L. D. Quin, Eds.), S. 343, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1987.
- <sup>471</sup> K. Issleib, F. Krech, E. Lapp, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **7** (1977) 253. [122/88]