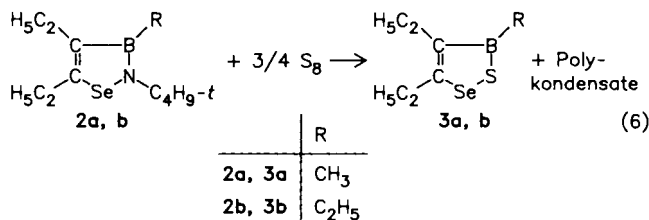


umgelagerten, reduzierten Schwefeldiimid-Gruppierung Ring-N-S-N(R)Si(CH₃)₃ und Bildung des 2-Aminosulfanyl-substituierten 2,3-Dihydro-1,2,3-selenazaborols **2d**. Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid reagiert analog zu **2e, f**.

Die Reaktion von **2a, b** mit elementarem Schwefel erfolgt nicht unter Chalcogen-Austausch, sondern, offenbar wegen der relativen Labilität der Se-N-Bindung²⁾, unter Substitution der Bor-ständigen *t*-C₄H₉N-Gruppierung durch ein Schwefel-Atom und Bildung der bisher unbekanntenen 3*H*-2,1,3-Thiaselenaborole (**3a, b**):



Spektren

Die spektroskopischen Daten sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Die relative Intensität des Molekülpeaks im Massenspektrum (EI) des 3-Ethyl-substituierten 2-Butylselenazaborols **2b** liegt mit 45% deutlich über den für die entsprechenden 3-Methyl-Derivate gefundenen Werten (**2a**: 19%, **2c**: 7%). Der gleiche Effekt wird bei den 2-Sulfanyl-substituierten 2,3-Dihydro-1,2,3-selenazaborolen beobachtet (**2f**: 11%, **2d**: 4%, **2e**: 2%) bei denen die relativen Intensitäten von M⁺ im Vergleich zu denen der 2-*tert*-Butyl-Derivate wohl durch Einführung der N-S-N-Sequenz herabgesetzt wird; ebenso **3a**: 49%, **3b**: 63%. Die Basispeaks werden von olefinischen Fragmenten (**2a-c**, **3a, b**: *m/z* = 41) bzw. bei den 2,3-Dihydro-2-selenazaborolen **2d-f** vom Fragment *m/z* = 73 gebildet ([Si(CH₃)₃]⁺), die relative Intensität von *m/z* = 41 liegt beim 3-Ethyl-Derivat **2f** mit 16% niedriger als bei den 3-Methyl-Derivaten (**2d**: 44%, **2e**: 29%).

Die beobachteten ¹H-NMR-Signale stehen durch ihre Lage und Intensität in Einklang mit den Molekülmodellen: **2e** und **2f** weisen im Bereich für Si(CH₃)₃ nur je ein Singulett der relativen Intensität [18H] auf. Unerwartet zeigt das ¹H-NMR-Spektrum von **2d** die Nichtäquivalenz der Protonen einer Methylen-Gruppe. Die Gleichwertigkeit der chemischen Umgebung der Methylen-Protonen wird offenbar durch räumliche Annäherung der nicht linearen, gewinkelten, unsymmetrisch substituierten Aminosulfanyl-Gruppe aufgehoben. Beim Ersatz der *tert*-Butyl-Gruppe durch R' = Si(CH₃)₃ wird dieser Effekt nicht mehr beobachtet. Der Versuch, das **2d** entsprechende 3-Ethyl-Derivat herzustellen, führte entsprechend Gl. 4 zu **2b**.

Die ¹³C-NMR-Signale, welche dem doppelt gebundenen Kohlenstoff zugeordnet werden, verschieben sich nach Ersatz der *t*-C₄H₉N-Gruppe in **2a, b** durch S-N(R)Si(CH₃)₃ in **2d-f** für B-C= um 2 ppm zu höherem, für Se-C= um 6 ppm zu tieferem Feld. Die Substitution der *t*-C₄H₉N-Gruppe in **2a, b** durch S in **3a, b** führt für B-C= und Se-C= zu Tieffeldverschiebungen von 6 bzw. 20 ppm.

Kopplungen mit dem Ringglied Selen^{3,4)} ermöglichen eine eindeutige Signalzuordnung. Die Größe der Kopplungskonstanten ändert sich nicht bei Variation der Bor-ständigen (R = CH₃, C₂H₅) bzw. der Sulfanyl-Substituenten [R' = *t*-C₄H₉, Si(CH₃)₃]. Dagegen wird der Übergang von den 2-*tert*-Butyl-2,3-dihydro-1,2,3-selenazaborolen **2a, b** zu den 2-Sulfanyl-Derivaten **2d-f** bzw. zu den 3*H*-2,1,3-Thiaselenaborolen **3a, b** von Änderungen der Kopplungskonstanten begleitet.

Ausgewählte *J*_{Se,C}-Werte
in Verbindungen vom Typ 2 und 3

	R	X	¹ <i>J</i> _{Se,C-5} [Hz]	² <i>J</i> _{Se,C-5'} [Hz]	¹ <i>J</i> _{Se,C-5''} [Hz]
2a	CH ₃	N(<i>t</i> -C ₄ H ₉)	106.8	23.0	8.7
2b	C ₂ H ₅	N(<i>t</i> -C ₄ H ₉)	106.4	22.5	9.4
2d	CH ₃	NSN(<i>t</i> -C ₄ H ₉)[Si(CH ₃) ₃]	111.3	18.9	8.0
2e	CH ₃	NSN[Si(CH ₃) ₃] ₂	111.4	18.9	7.9
2f	C ₂ H ₅	NSN[Si(CH ₃) ₃] ₂	111.2	18.5	8.3
3a	CH ₃	S	125.8	24.8	8.9
3b	C ₂ H ₅	S	125.5	24.8	8.0

Diese Werte korrelieren gut mit früheren Ergebnissen¹⁾. Kleinere Kopplungskonstanten wurden über die Se-N-Bindung in **2** gefunden.

	R	² <i>J</i> _{Se,C-2'} [Hz]	¹ <i>J</i> _{Se,C-2''} [Hz]
2a	CH ₃	8.7	9.5
2b	C ₂ H ₅	8.8	9.6

Verglichen mit den ¹¹B-NMR-Signalen der 2-Butyl-2,3-dihydro-1,2,3-selenazaborole (**2a-c**), sind die der Sulfanyl-Derivate **2d-f** um ca. 4 ppm tieffeldverschoben. Der Ersatz von N durch S führt zu einer weiteren Tieffeldverschiebung⁵⁾ um 20 ppm.

¹⁵N-NMR-spektroskopisch sind in **2e** zwei Signale registrierbar, von denen das zum tiefen Feld verschobene (δ = -244.7) aufgrund der von **2a** (δ = -238.2) und **2b** (δ = -237.2) gewonnenen Daten dem Bor-ständigen N zugeordnet wird.

Die ²⁹Si-NMR-Spektren von **2e, f** beweisen durch die Äquivalenz der Si-Kerne die Bindung beider Si(CH₃)₃-Gruppen an ein Stickstoff-Atom und bestätigen damit die Molekülstruktur.

Das ⁷⁷Se-NMR-Spektrum des 3*H*-1,2,3-Diselenaborols **1a** weist zwei Signale im Intensitäts-Verhältnis 1:1 auf, von denen das verbreiterte bei δ = 432.9 dem Bor-ständigen Selen-Atom⁶⁾ zugeordnet wird, bei dessen Ersatz durch Schwefel in **3b** eine Tieffeldverschiebung um 80 ppm beobachtet wird. Verglichen mit den Werten der 2,3-Dihydro-2-sulfanyl-1,2,3-selenazaborole liegen die der 2-*tert*-Butyl-Derivate um 90 bis 100 ppm hochfeldverschoben.

Experimenteller Teil

C-, H-Bestimmungen: Mikroanalytisches Laboratorium Göttingen. — NMR-Spektren (Standard); jeweils in CDCl₃; ¹H, ¹³C, ²⁹Si (jeweils TMS, int.), ¹¹B [BF₃·O(C₂H₅)₂, ext.], ⁷⁷Se [Se(CH₃)₂, ext.], ¹⁵N [H₃CNO₂, ext.]; Bruker AM 250. — Massenspektren: 70 eV, Varian MAT-CH-5-Spektrometer. — Molekülpeaks sind durch Feldionisation gesichert. — Die Ausgangsverbindungen 4,5-Diethyl-3-methyl-3H-1,2,3-diselenaborol⁶⁾, 3,5-Diethyl-1,2,4,3,5-trisele-nadiborolan (in Analogie zum Dimethyl-Derivat⁷⁾), Di-*tert*-butyl⁸⁾, Bis(trimethylsilyl)⁹⁾, Isobutyltrimethylsilyl- und *tert*-Butyltrimethylsilylschwefeldiimid¹⁰⁾ wurden nach Literaturangaben hergestellt. — Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit unter N₂ und in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. — Bei den Polykondensaten handelt es sich um dunkle, hochviskose bis feste, schwerlösliche und bis 160 °C i. Hochvak. nicht flüchtige Destillationsrückstände, die jedoch nicht näher untersucht wurden. — Die präparativen und analytischen Daten sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

3,4,5-Triethyl-3H-1,2,3-diselenaborol (**1b**): Eine Reaktionsmischung aus 15.8 g (50.0 mol) 3,5-Diethyl-1,2,4,3,5-trisele-nadiborolan und 8.22 g (0.10 mol) 3-Hexin in 150 ml CCl₄ wurde 3 d unter Rückfluß gekocht. Der Abtrennung des Lösungsmittels folgte die Produktdestillation i. Hochvak.

Tab. 1. Spektroskopische Daten (MS, ¹H-, ¹¹B-, ¹³C-, ¹⁵N-,^{a)} ²⁹Si- und ⁷⁷Se-NMR) der dargestellten Verbindungen

Verb.	MS m/z M ⁺ /Int. [Basispeak]		¹ H δ[ppm]	Int.	¹³ C δ[ppm]	¹¹ B ²⁹ Si ⁷⁷ Se δ[ppm]
1b	282/21 [55]	CH ₃	1.03 (t)	[3H]	15.63	72.7
		B-CH ₂ -CH ₃	1.24 (t)	[3H]	11.59	—
		CH ₃	1.32 (t)	[3H]	15.84	432.9
		B-CH ₂	1.37 (q)	[2H]	16.96	608.0 (1:1)
		CH ₂	2.43 (q)	[2H]	25.27	—
		CH ₂	2.79 (q)	[2H]	27.67	—
		B-C=			148.9	—
		Se-C=			179.12	—
2a	259/19 [41]	B-CH ₃	0.64 (s)	[3H]	3.7	41.2
		CH ₃	0.97 (t)	[3H]	15.35	—
		CH ₃	1.22 (t)	[3H]	16.14	954.6
		<i>t</i> -C ₄ H ₉	1.52 (s)	[9H]	32.77	—
		CH ₂	2.26 (q)	[2H]	22.60	—
		CH ₂	2.70 (q)	[2H]	23.58	—
		B-C=			144.0	—
		Se-C=			157.92	—
2b	273/45 [41]	CH ₃	1.02 (t)	[3H]	15.84	42.1
		B-CH ₂ -CH ₃	1.20 (t)	[3H]	10.35	—
		CH ₃	1.23 (t)	[3H]	16.13	949.8
		<i>t</i> -C ₄ H ₉	1.54 (s)	[9H]	33.23	—
		CH ₂	2.27 (q)	[2H]	22.25	—
		CH ₂	2.73 (q)	[2H]	23.19	—
		C(CH ₃) ₃			57.39	—
		B-C=			144.0	—
		Se-C=			159.43	—
		2c	259/7 [41]	B-CH ₃	0.44 (s)	[3H]
CH(CH ₃) ₂	0.90 (d)			[6H]	19.99	—
CH ₃	0.99 (t)			[3H]	15.32	941.5
CH ₃	1.21 (t)			[3H]	16.29	—
CH	1.87 (sp)			[1H]	56.59	—
CH ₂	2.30 (q)			[2H]	22.90	—
CH ₂	2.73 (q)			[2H]	23.54	—
CH ₂ CH	3.36 (d)			[2H]	31.77	—
B-C=					142.10	—
Se-C=					160.10	—
2d	378/4 [73]	Si(CH ₃) ₃	0.41 (s)	[9H]	5.18	45.9
		B-CH ₃	0.72 (s)	[3H]	2.3	12.6
		CH ₃	0.95 (t)	[3H]	15.27	1038.5
		CH ₃	1.21 (t)	[3H]	16.07	—
		<i>t</i> -C ₄ H ₉	1.33 (s)	[9H]	31.44	—
		CH ₂	2.25 (q)	[2H]	23.27	—
		CH ₂	2.68 (H _A q)	[2H]	23.47	—
			2.72 (H _B q)	[2H]	—	—
		C(CH ₃) ₃			60.61	—
		B-C=			141.8	—
Se-C=			164.63	—		

Tab. 1 (Fortsetzung)

Verb.	MS m/z M ⁺ /Int. [Basispeak]		¹ H δ[ppm]	Int.	¹³ C δ[ppm]	¹¹ B ²⁹ Si ⁷⁷ Se δ[ppm]		
2e	394/2 [73]	Si(CH ₃) ₃	0.27 (s)	[18H]	2.61	46.7		
		B-CH ₃	0.68 (s)	[3H]	6 ^{b)}	13.9		
		CH ₃	0.96 (t)	[3H]	15.27	1058.7		
		CH ₃	1.21 (t)	[3H]	16.02	—		
		CH ₂	2.26 (q)	[2H]	23.24	—		
		CH ₂	2.71 (q)	[2H]	23.49	—		
		B-C=			141.5	—		
		Se-C=			165.17	—		
		2f	408/11 [73]	Si(CH ₃) ₃	0.28 (s)	[18H]	2.60	47.1
				B-CH ₃	0.98 (t)	[3H]	15.71	14.0
B-CH ₂ -CH ₃	1.00 (t)			[3H]	10.12	1050.8		
CH ₃	1.21 (t)			[3H]	16.06	—		
B-CH ₂ -CH ₃	1.27 (q)			[2H]	10.4	—		
CH ₂	2.29 (q)			[2H]	23.34	—		
CH ₂	2.72 (q)			[2H]	23.41	—		
B-C=					141.4	—		
Se-C=					166.54	—		
3a	220/49 [41]			B-CH ₃	0.92 (s)	[3H]	5.3	65.1
		CH ₃	1.03 (t)	[3H]	15.29	—		
		CH ₃	1.31 (t)	[3H]	16.01	690.84		
		CH ₂	2.44 (q)	[2H]	24.57	—		
		CH ₂	2.82 (q)	[2H]	26.22	—		
		B-C=			147.6	—		
		Se-C=			177.52	—		
		3b	234/63 [41]	CH ₃	1.03 (t)	[3H]	15.47	67.3
B-CH ₂ CH ₃	1.21 (t)			[3H]	10.87	—		
CH ₃	1.31 (t)			[3H]	16.08	689.4		
B-CH ₂	1.44 (q)			[2H]	15.1	—		
CH ₂	2.42 (q)			[2H]	24.46	—		
CH ₂	2.81 (q)			[2H]	26.18	—		
B-C=					147.2	—		
Se-C=					177.83	—		

^{a)} 2a: -238.2; 2b: -237.2; 2e: -244.7, -316.3. — ^{b)} Nicht registrierbar.

Tab. 2. Präparative und analytische Daten der dargestellten Verbindungen

Verb.	Ausbeute [g/%]	Sdp. bei 10 ⁻² mbar [°C]	Summenformel Molmasse (MS)	Analysen	
				C	H
1	9.8/70	62	C ₈ H ₁₅ BSe ₂ 278.94 282	Ber. 34.32	5.40
2a	1/39	68	C ₁₁ H ₂₂ NBSe 258.07 259	Gef. 34.42	5.27
			C ₁₁ H ₂₂ BNSe 272.10 273	Ber. 51.19	8.59
2b	0.9/33 (A) 0.3/11 (B)	82	C ₁₂ H ₂₄ BNSe 272.10 273	Gef. 52.37	8.53
			C ₁₂ H ₂₄ BNSe 258.07 259	Ber. 52.97	8.89
2c	0.4/16	66	C ₁₁ H ₂₂ BNSe 258.07 259	Gef. 53.30	8.92
2d	1.5/40	108	C ₁₄ H ₃₁ BN ₂ SSeSi 377.34 378	Ber. 44.56	8.28
2e	1.4/36	112	C ₁₃ H ₃₁ BN ₂ SSeSi ₂ 393.42 394	Gef. 45.30	8.52
			C ₁₃ H ₃₁ BN ₂ SSeSi ₂ 393.42 394	Ber. 39.69	7.94
2f	1.2/29	126	C ₁₄ H ₃₃ BN ₂ SSeSi ₂ 407.45 408	Gef. 39.57	7.60
3a	0.7/64	42	C ₇ H ₁₃ BSSe 219.02 220	Ber. 41.27	8.16
			C ₇ H ₁₃ BSSe 219.02 220	Gef. 41.08	7.33
3b	0.6/51	48	C ₈ H ₁₅ BSSe 233.04 234	Ber. 38.43	6.14
			C ₈ H ₁₅ BSSe 233.04 234	Ber. 41.23	6.49
				Gef. 42.07	6.58

4,5-Diethyl-2,3-dihydro-1,2,3-selenazaborole **2a-f**: Zu einer Lösung von 2.66 g (10 mmol); für **2a**, **2c-e**) **1a** bzw. 2.79 g (10 mmol); für **2b**, **2f**) **1b** in 100 ml CCl₄ wurden 1.74 g Di-*tert*-butyl- [für **2a**, **2b** (Variante A)], 2.66 g Isobutyltrimethylsilyl (für **2c**), 2.66 g *tert*-Butyltrimethylsilyl- (für **2d**), 2.07 g Bis(trimethylsilyl)- (für **2e**, **2f**) -schwefeldiimid (jeweils 10 mmol), gelöst in 50 ml CCl₄, getropft. Nach Erhitzen zum Rückfluß (3 d) folgten Abtrennung des Solvens und Produktdestillation i. Hochvak.

2-*tert*-Butyl-4,5-diethyl-2,3-dihydro-3-methyl-1,2,3-selenaborol [**2b** (Variante **B**)]: Eine Lösung von 2.79 g (10 mmol) **1b** in 100 ml CCl₄ wurde tropfenweise mit einer Lösung von 1.9 g (10 mmol) *tert*-Butyl-trimethylsilylschwefeldiimid in 50 ml CCl₄ versetzt. Reaktionszeit: 3 d Erhitzen zum Rückfluß. Aufarbeitung durch Abtrennung des Solvens und Produktdestillation i. Hochvak.

3*H*-2,1,3-Thiaselenaborole **3a,b**: 1.29 g (5 mmol für **3a**) bzw. 1.36 g (5 mmol für **3b**) **2b** und 1.00 g Schwefel wurden 8 h auf 130°C erhitzt. Aufarbeitung: Destillation i. Hochvak.

CAS-Registry-Nummern

1a: 103526-14-3 / **1b**: 115705-96-9 / **2a**: 115705-97-0 / **2b**: 115705-98-1 / **2c**: 115705-99-2 / **2d**: 115706-00-8 / **2e**: 115706-01-9 / **2f**: 115706-02-0 / **3a**: 115706-04-2 / **3b**: 115706-05-3 / *tert*-H₉C₄N=S=NSi(CH₃)₃: 55712-30-6 / *tert*-H₉C₄N=S=N-*tert*-C₄H₉: 2056-74-8 / *iso*-H₉C₄N=S=NSi(CH₃)₃: 115706-06-4 / (CH₃)₃Si-N=S=NSi(CH₃)₃: 18156-25-7 / H₃C₂C≡CC₂H₅: 928-49-4 / ¹¹B: 14681-72-2 / ¹¹B: 14798-13-1 / ²⁹Si: 14304-87-1 / ¹⁵N: 14390-96-6 / 3,5-Diethyl-1,2,4,3,5-triselenaborolan: 115706-03-1

- ¹⁾ C. Habben, A. Meller, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1189.
- ²⁾ K. L. Weber, *Dissertation*, Universität Frankfurt/M. 1984.
- ³⁾ H. Meier, J. Zountsas, O. Zimmer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36** (1981) 1017.
- ⁴⁾ D. J. Gulliver, E. G. Hope, W. Levason, S. G. Murray, D. M. Potter, G. L. Marshall, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1984**, 429.
- ⁵⁾ H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance, Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1978.
- ⁶⁾ C. Habben, A. Meller, *Chem. Ber.* **119** (1986) 9.
- ⁷⁾ W. Siebert, F. Riegel, *Chem. Ber.* **106** (1973) 1012.
- ⁸⁾ D. H. Clemens, A. J. Bell, J. L. O'Brien, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 1487.
- ⁹⁾ O. J. Scherer, R. Wies, *Z. Naturforsch., Teil B*, **25** (1970) 1486.
- ¹⁰⁾ I. Ruppert, U. Bastian, R. Appel, *Chem. Ber.* **108** (1975) 2329.

[127/88]