

1,5-Cyclooctandiylborylselenide – Herstellung, Charakterisierung und Anwendung¹⁾

Roland Köster*, Günter Seidel und Mohamed Yalpani

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim an der Ruhr

Eingegangen am 20. März 1989

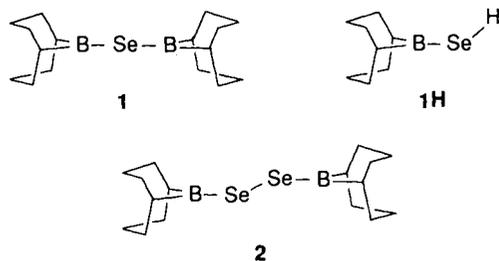
Key Words: Boryl selenides, 1,5-cyclooctanediyl- / 9-Borabicyclo[3.3.1]nonane, 9-hydro-seleno- / Selenidation reagents / Lewis base – organoboron selenium compounds / Borane exchange reactions

Bis(1,5-cyclooctandiylboryl)selenid ($C_8H_{14}B_2Se$) (**1**) wird unter H_2 -Entwicklung aus Bis(9-borabicyclo[3.3.1]nonan) (9-BBN)₂ und elementarem Selen in Mesitylen bei ca. 150°C quantitativ hergestellt. Bis(1,5-cyclooctandiylboryl)diselenid ($C_8H_{14}BSe_2$) (**2**) gewinnt man aus **1** und Selen mit hohen Ausbeuten, 9-(Hydro-seleno)-9-BBN (**1H**) [als kristallines *cis*-(**1H**)₂] aus **1** mit Anilin neben 9-(Phenylamino)-9-BBN (**3**). – γ -Picolin (γ Pic) und **1** bilden die 2:1-Additionsverbindung γ Pic₂-**1**, Trimethylphosphan (TMP) und **1** die 1:1-Additionsverbindung TMP-**1**. Selenid **1** reagiert bei Raumtemperatur spontan unter Substituentenaustausch mit Trialkoxyboranen $B(OR)_3$ ($R = CH_3, C_2H_5, C_4H_9$) oder mit $Cl_nAl(C_2H_5)_{3-n}$ -Verbindungen. – Aus **1H** werden mit γ Pic, TMP und Chinucidin (**Q**) die 1:1-Additionsverbindungen γ Pic-**1H**, TMP-**1H** und **Q-1H** hergestellt. – **1**, **1H** und **2** eignen sich zum Se/O-Austausch mit organischen und anderen Sauerstoff-Verbindungen sowie zur Addition an bestimmte $C \equiv C$ -Dreifachbindungen. Reines Fe_2Se_3 wird aus **1** und Fe_2O_3 quantitativ hergestellt.

1,5-Cyclooctandiylboryl Selenides – Preparation, Characterisation, and Application¹⁾

Bis(1,5-cyclooctandiylboryl) selenide ($C_8H_{14}B_2Se$) (**1**) is obtained quantitatively from bis(9-borabicyclo[3.3.1]nonane) (9-BBN)₂ and elemental selenium in mesitylene at 150°C accompanied by evolution of hydrogen. Bis(1,5-cyclooctandiylboryl) diselenide ($C_8H_{14}BSe_2$) (**2**) is prepared efficiently from **1** with selenium in mesitylene at 120°C. 9-(Hydro-seleno)-9-BBN (**1H**) [as crystalline *cis*-(**1H**)₂] together with 9-(phenylamino)-9-BBN (**3**) is easily obtained from **1** and aniline. – γ -Picoline (γ Pic) reacts with **1** to give the 2:1 addition compound γ Pic₂-**1**, trimethylphosphane (TMP) with **1** forms the 1:1 addition compound TMP-**1**. Selenide **1** reacts spontaneously at room temperature with trialkoxyboranes $B(OR)_3$ [$R = CH_3, C_2H_5, C_4H_9$] or with $Cl_nAl(C_2H_5)_{3-n}$ compounds exchanging the substituents. – The 1:1 addition compounds γ Pic-**1H**, TMP-**1H**, and **Q-1H**, are prepared from **1H** with γ Pic, TMP, and quinuclidin (**Q**), respectively. – **1**, **1H**, and **2** undergo Se/O exchange reactions with organic and other oxygenated compounds and add to certain $C \equiv C$ triple bonds. Pure Fe_2Se_3 is prepared quantitatively from **1** and Fe_2O_3 .

Im Anschluß an unsere Mitteilungen über Sulfid-²⁾ und Organothio-Verbindungen³⁾ des 9-Borabicyclo[3.3.1]nonans berichten wir hier über die Herstellung der beiden 1,5-Cyclooctandiylborylmonoselenide **1** und **1H** sowie über die des Bis(1,5-cyclooctandiylboryl)diselenids (**2**).



Organobor-Selen-Verbindungen sind im Gegensatz zu Organobor-Tellur-Verbindungen bereits beschrieben^{4–6)}. Die für präparative Zwecke interessanten Verbindungen mit $\text{>BSe}_x\text{B}<$ - und >BSeH -Gruppierungen ($x = 1, 2$) stellt man aus Triorganobor-⁴⁾, Organobor-Halogen-^{7–9)} oder aus Organobor-Wasserstoff-Verbindungen^{10,11)} her. Die unter H_2 -Abspaltung verlaufenden >BH -Boran-Reduktionen des elementaren Selen (Se_x) erlauben – im Gegensatz zu den bis-

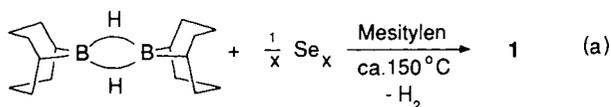
her bekannten Reaktionen mit Se_x -Reagentien wie H_2Se ¹²⁾, Na_2Se ¹³⁾, $(\text{>Si})_2Se$ ⁹⁾ oder $(\text{>Sn})_3$ ¹¹⁾ – keine Herstellung einheitlicher $\text{>BSe}_x\text{B}<$ -Verbindungen. Aus offenkettigen Alkyldiboranen (**6**) und Selen erhält man die stabilen 3,5-Dialkyldiborane¹⁰⁾, aus cyclischen Alkandiylboranen (**6**) die >BH -Boran-resistenten Bis(borolanyl)diselenane¹²⁾. Zur Übertragung einzelner Selen-Atome auf organische und anorganische Verbindungen mit Hilfe organischer $\text{>BSe}_x\text{B}<$ -Reagentien müssen diese einfach und aus wohlfeilen Edukten präparativ zugänglich sein. Wir haben daher versucht, die Verbindungen **1** und **1H** aus Bis(9-borabicyclo[3.3.1]nonan) (9-BBN)₂, dem in die präparative Chemie eingeführten Cycloalkandiylboran (**6**), mit elementarem Selen herzustellen. Die einzigen bisher bekannten Organobor-Selen-Verbindungen mit 1,5-Cyclooctandiyl-Resten, 9-(Phenylseleno)-9-BBN¹⁴⁾ und die erst kürzlich beschriebene B_2N_2Se -Fünfring-Verbindung¹⁵⁾, sind aus (9-BBN)₂ mit H-aciden Verbindungen gewonnen worden.

Herstellung von **1**, **1H** und **2**

Mit Bis(9-borabicyclo[3.3.1]nonan) (9-BBN)₂ gelingt es leicht, das oligomere Selen (Se_x) vollständig sowie ohne Nebenprodukte und -reaktionen bis zur Se_1 -Stufe abzubauen.

Erste Hinweise auf einen glatten Verlauf und auf die Ergeblichkeit der 9-BBN-Selenidierung erhielten wir aus Versuchen im analytischen Maßstab¹⁶⁾. Beim Erhitzen von Selen-Pulver mit überschüssigem (9-BBN)₂ ($\delta^{11}\text{B} = 27$) in Mesitylen auf maximal 130°C bildet sich unter langsamer Gasabspaltung eine gelbe Lösung aus Verbindungen mit relativ breiten ¹¹B-Resonanzen bei 83–85 und 8 ppm. Das Gemisch spaltet erst oberhalb von etwa 135°C zügig reinen (MS) Wasserstoff ab. Die Gasentwicklung hört bei ca. 150°C auf, wenn 1 mol H₂ pro Selen-Atom freigesetzt ist. In der farblosen Lösung läßt sich dann neben dem ¹¹B-NMR-Signal von (9-BBN)₂ nur noch ein Signal bei ca. 88 ppm nachweisen.

Die Reaktion konnte auch präparativ im Maßstab bis zu 100 g Produkt durchgeführt werden. Beim portionsweisen Eintragen von schwarzem Selen-Pulver in die über 140°C heiße Mesitylen-Lösung von (9-BBN)₂ wird jeweils spontan das der Selen-Menge nach Gl. (a) entsprechende Volumen Wasserstoff frei. Man erhält eine farblose Lösung, aus der das thermisch stabile, vollkommen weiße Bis(1,5-cyclooctandiylboryl)monoselenid (**1**) mit >90% Ausbeute isoliert wird. Die massenspektrometrischen und NMR-spektroskopischen Daten von **1** (vgl. Tab. 1 und 2) bestätigen die Zusammensetzung der Verbindung, die in Lösung mit sp²-hybridisiertem Bor-Atom ($\delta^{11}\text{B} = 87.7$) vorliegt. Im Gegensatz zu Bis(dimethylboryl)sulfid^{17,18)} ist **1** in organischen Flüssigkeiten wie z.B. Toluol gut löslich und scheidet aus diesen Lösungen keine unlöslichen Oligomerisate ab. Von leicht und nicht flüchtigen Begleitstoffen kann man **1** durch Sublimation im Vakuum als luft- und extrem feuchtigkeitsempfindliches, weißes, kristallines Pulver abtrennen, das unscharf, aber unzersetzt bei 74–79°C schmilzt.



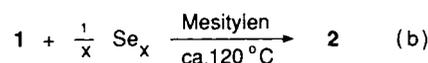
Die Reaktion nach Gl. (a) verläuft wie bei der analogen Schwefel-Verbindung²⁾ ohne Chalkogenierung der vier BC-Bindungen von (9-BBN)₂, d.h. 1,5-Cyclooctandiylboryl-Reste werden bis 150°C vom elementaren Selen nicht angegriffen. Herstellung und Handhabung von **1** muß man allerdings unter striktem Feuchtigkeitsausschluß durchführen, da sonst sofort Bis(1,5-cyclooctandiylboryl)oxid¹⁹⁾ ($\delta^{11}\text{B} = 58$) gebildet wird.

Die (9-BBN)₂-Selenidierung sollte stufenweise über bestimmte Abbauprodukte des Selen verlaufen. Zwischenzeitlich treten bei der Selenidierung von (9-BBN)₂ Verbindungen mit zwei ¹¹B-NMR-Signalen bei 83.–85 und 8 ppm auf. Bei der entschirmten Resonanz handelt es sich vermutlich um das gemittelte Signal von Verbindungen des Typs **I** und **II**.

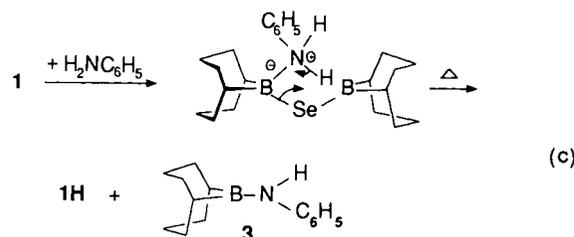


Das in den Reaktionsgemischen auftretende relativ stark abgeschirmte ¹¹B-NMR-Signal bei 8 ppm ist 4fach koordinierten Bor-Atomen zuzuordnen, die in Mischassoziaten aus Edukt, Zwischenverbindungen und Produkt auftreten (s.u.). Definierte Bis(1,5-cyclooctandiylboryl)oligoselenide C₈H₁₄-BSe_xBC₈H₁₄ mit x ≥ 3 oder 1,5-Cyclooctandiylboryl-oligoselenide C₈H₁₄BSe_xH mit x ≥ 2 konnten wir bisher z.B. massenspektrometrisch nicht nachweisen. Die nachfolgend beschriebenen Verbindungen **2** und **1H** treten zwar beim reduktiven Abbau des elementaren Selen auf, sind so aber in reiner Form nicht zugänglich.

Bis(1,5-cyclooctandiylboryl)diselenid (**2**) erhält man auf einfache Weise durch Selenierung des Monoselenids **1** mit elementarem Selen nach Gl. (b). Äquivalente Mengen von Selen-Pulver und **1** reagieren in Mesitylen bei ca. 120°C unter Bildung einer gelbgrünen Lösung, aus der langsam einheitliches, sehr schwer lösliches **2** mit praktisch quantitativer Ausbeute ausfällt. Eine weitere Selenierung des Diselenids **2** mit elementarem Selen erfolgt nicht, auch nicht bei vielstündigem Erhitzen auf 150°C. Das gelbgrün anfallende, in Lösung monomere **2** ($\delta^{11}\text{B} = 84$) läßt sich durch Sublimation im Hochvakuum praktisch verlustlos reinigen. Zitronengelbes reines **2**, das bei 135°C schmilzt, gewinnt man aus **1** mit mindestens 93% Ausbeute. Das Massenspektrum von **2** mit dem Molekülpeak M⁺ m/z = 402 bestätigt die Zusammensetzung der Verbindung. Das extrem feuchtigkeits- und äußerst luftempfindliche Diselenid oxidiert bei Zutritt von Spuren Luftsauerstoff und färbt sich unter Bildung von elementarem Selen sofort rot.



In Pentan gelöstes **1** bildet bei Raumtemperatur mit der äquimolaren Menge Anilin nach Gl. (c) exotherm eine 1:1-Additionsverbindung C₆H₅NH₂-**1**. Die in Pentan suspendierte, sehr schwer lösliche Verbindung wandelt sich bei weiterem Rühren bei Raumtemp. unter intramolekularer Aminolyse einer BSe-Bindung in eine farblose Lösung aus 9-(Phenylamino)-9-BBN (**3**) und 9-(Hydroseleno)-9-BBN (**1H**) um, aus der festes cis-(**1H**)₂* mit 78% Ausbeute isoliert werden kann.



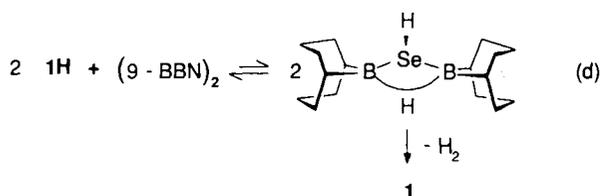
(**1H**)₂, das bei 28°C unzersetzt schmilzt, gehört zu den bisher nur vereinzelt^{12,20)} beschriebenen Organobor-hydroseleniden. Die Verbindung ist bei Raumtemperatur in CDCl₃-Lösung nicht assoziiert ($\delta^{11}\text{B} = 84.8$). Anteile von

* Anmerkung bei der Korrektur (19. Juni 1989): **1H** liegt im festen Zustand als cis-(**1H**)₂ vor; Kristallstrukturanalyse von R. Boese, Universität Essen, Mai 1989.

1H assoziieren beim Abkühlen in $[D_8]$ Toluol auf -45°C , erkennbar an den neuen ^{77}Se -NMR-Signalen²⁷⁾ bei -3.5 und -38.5 ppm, die vermutlich dem *trans*-(**1H**)₂ und *cis*-(**1H**)₂ zuzuordnen sind. Im festen Zustand ist **1H** als *cis*-Dimer *cis*-(**1H**)₂ mit B₂Se₂-Vierring^{*)} identifiziert worden, analog zum dimeren 9-Methylthio-9-BBN³⁾. – Die IR-Absorptionsbande der SeH-Bindung von **1H** findet man bei 2300 cm^{-1} . Das Massenspektrum mit relativ intensivem Molekülpeak M^+ $m/z = 202$ (vgl. Tab. 1) bestätigt die Summenformel C₈H₁₅BSe.

Ein 9-(Hydrodiseleno)-9-BBN ließ sich aus **2** nicht herstellen. **2** und Anilin liefern in kaltem Pentan spontan elementares Selen, das vermutlich aus dem zunächst entstehenden 9-(Hydrodiseleno)-9-BBN eliminiert wird. Verbindung **3** ist in der Lösung nachzuweisen.

Die bei der Herstellung von **1** aus (9-BBN)₂ und elementarem Selen zwischenzeitlich auftretende Verbindung mit der ¹¹B-Resonanz bei ca. 8 ppm können wir dem 1:1-Mischassoziat **1H**-9-BBN zuordnen. Mischt man bei Raumtemp. äquimolare Mengen **1H** und 9-BBN in Toluol, so erhält man eine farblose Lösung aus Verbindungen mit ¹¹B-NMR-Signalen bei 83, 27 und 8 ppm im Verhältnis ca. 2:2:1. Monomeres **1H** setzt sich offensichtlich nach Gl. (d) mit (9-BBN)₂ und dem Mischdimer **1H**-9-BBN ins Gleichgewicht.



Beim Erhitzen des Gemischs aus zwei Äquivalenten **1H** und einem Äquivalent (9-BBN)₂ in Mesitylen auf 100 bis 150°C wird – vermutlich über das Assoziat **1H**-9-BBN intramolekular – Wasserstoff abgespalten und praktisch quantitativ das Monoselenid **1** gebildet.

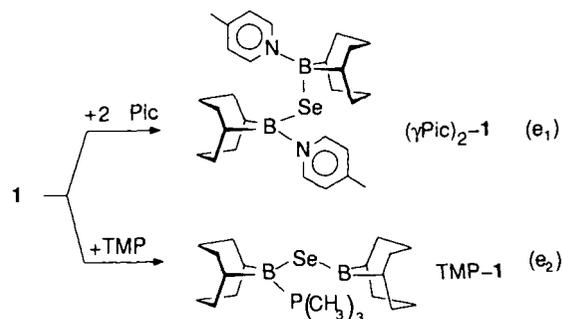
Chemisches Verhalten der Verbindungen **1**, **1H** und **2**

Das Verhalten von **1**, **1H** und **2** gegenüber Lewis-Basen und -säuren wurde untersucht und mit dem der Bis(1,5-cyclooctandiylboryl)oxide^{14,21–23)} und -sulfide²⁾ verglichen. Außerdem sind die neuen Organobor-Selen-Verbindungen auf ihre Eignung als Reagenzien zur Selen-Übertragung auf organische Verbindungen (z. B. Carbonyl-Verbindungen, Alkine) und auf organische Verbindungen (Metalloxide) vorläufig getestet worden.

Mit Lewis-Basen

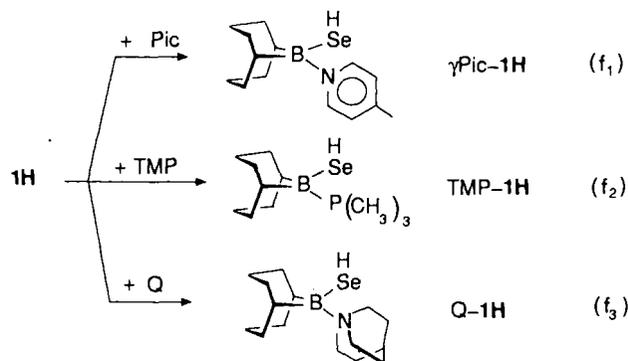
1 bildet bei Einwirkung protonenfreier Stickstoff- und Phosphor-Lewis-Basen im Überschuß feste 1:1- bzw. 2:1-Additionsverbindungen. An beide Bor-Atome von **1** läßt sich beispielsweise γ -Picolin (γPic) leicht koordinieren. Man erhält aus 2 mol γPic und 1 mol **1** in Hexan-Lösung einen voluminösen Niederschlag, aus dem nach Gl. (e₁) das orangefarbene, feste, bei 169°C schmelzende (γPic)₂-**1** mit 89%

Ausbeute gewonnen wird. γPic -**1** konnte nicht hergestellt werden. Mischt man äquimolare Mengen **1** und γPic in Hexan, so fällt unter Wärmeentwicklung sofort (γPic)₂-**1** aus. Die 1:1-Additionsverbindung γPic -**1** ist vermutlich instabil und disproportioniert spontan in **1** und (γPic)₂-**1**. Die erst kürzlich aus **1** und Pyrazol hergestellte cyclische 1:1-Additionsverbindung mit B₂N₂Se-Gruppierung¹⁵⁾ hat dasselbe BN-Verhältnis wie (γPic)₂-**1**.



1 reagiert mit überschüssigem Trimethylphosphan (TMP) in Hexan nach Gl. (e₂) exotherm. Mit hoher Ausbeute erhält man die weiße, feste 1:1-Additionsverbindung TMP-**1** (s. Tab. 2). Im Gegensatz zur Komplexbildung von γPic läßt sich TMP nur an ein Bor-Atom koordinieren. TMP-**1** schmilzt bei 190°C . Das bei Raumtemperatur in $[D_6]$ Benzol gelöste TMP-**1** hat zwei intensitätsgleiche ¹¹B-Resonanzen ($\delta^{11}\text{B} = 85.7$ und -4.9) für je ein 3fach und 4fach koordiniertes Bor-Atom. Ein rascher TMP-Austausch zwischen den beiden Bor-Atomen von **1** ist bei Raumtemperatur auszuschließen. **1** verhält sich gegenüber γPic und TMP wie das entsprechende Monosulfid²⁾.

Additionsverbindungen der Hydroseleno-organo-borane mit Lewisbasen sind bisher, ausgenommen $\text{Py}(\text{CH}_3)_2\text{BSeH}$ ¹²⁾, nicht bekannt. Aus **1H** haben wir mit Stickstoff- und Phosphor-Basen kristallisierte 1:1-Additionsverbindungen hergestellt. Goldgelbes, bei 132°C schmelzendes γPic -**1H** ($\delta^{11}\text{B} = 4.3$) gewinnt man aus **1H** und γPic in Toluol nach Gl. (f₁) mit ca. 87% Ausbeute.

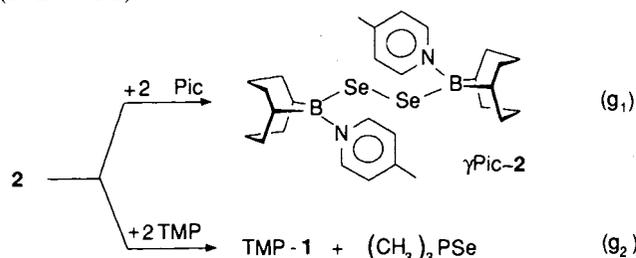


Das farblose, kristalline TMP-**1H** ist in Toluol aus **1H** und TMP nach Gl. (f₂) fast quantitativ zugänglich. TMP-**1H** ($\delta^{11}\text{B} = -6.0$) schmilzt scharf und zersetzt sich wie γPic -**1H** oberhalb der Schmelztemperatur irreversibel. – Aus Chinuclidin (Q) und **1H** ist nach Gl. (f₃) eine ebenfalls farblose 1:1-Additionsverbindung (Q-**1H**) mit Schmelz-

*) Siehe Fußnote auf S. 1816.

punkt bei 130°C quantitativ zugänglich. Die ^{11}B -Resonanz von **Q-1H** in benzolischer Lösung findet man bei 32 ppm. Die Signallage weist auf eine relativ schwache Wechselwirkung von **Q** und **1H** hin, was durch die Temperaturabhängigkeit der Resonanzlinie^{22,24)} bestätigt wird. Zwischen Triethylamin und **1H** wird eine noch geringere NB-Wechselwirkung beobachtet ($\delta^{11}\text{B} = 50$). Die Phänomene haben vermutlich sterische Gründe.

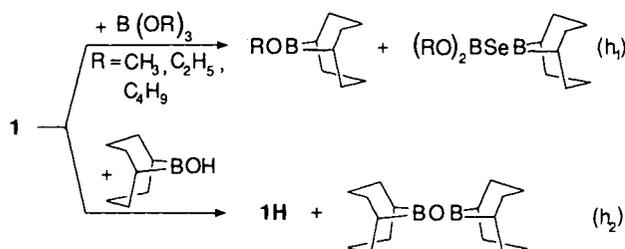
Die gelbe Suspension von **2** in Hexan reagiert beim Versetzen mit überschüssigem γPic unter spontaner Orangefärbung. Nach ca. 2 h Rühren bei Raumtemp. isoliert man nach Gl. (g₁) mit 89% Ausbeute die orangegelbe, bei 235°C schmelzende 2:1-Additionsverbindung (γPic)₂-**2** ($\delta^{11}\text{B} = 3.1$).



Läßt man bei Raumtemp. überschüssiges TMP auf in Toluol suspendiertes **2** einwirken, tritt sofort eine exotherme Reaktion ein. Entsprechend Gl. (g₂) erhält man unter Spaltung der SeSe-Bindung eine Lösung von Trimethylphosphinselenid (TMPSe) und TMP-1. Nach Absublimieren des TMPSe (Schmp. 134°C) i. Vak. läßt sich reines TMP-1 mit 88% Ausbeute gewinnen. **2** verhält sich gegenüber γPic und TMP weitgehend analog wie die entsprechende Schwefel-Verbindung²⁾.

Mit Lewis-Säuren

Der Austausch des Selen-Atoms in **1** mit den Substituenten von $\text{B}(\text{OR})_3$ und BHal_3 wurde ^{11}B -NMR-spektroskopisch verfolgt. Mischt man bei Raumtemperatur **1** ($\delta^{11}\text{B} = 88$) in Mesitylen mit etwa der äquimolaren Menge Trialkoxyboran $\text{B}(\text{OR})_3$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9$) ($\delta^{11}\text{B} = 17-18$), so treten neue ^{11}B -NMR-Signale im Bereich von 84–86, 55–56 und 28–29 ppm sowie breite ^{11}B -Resonanzen bei –6 bis –2 ppm auf. Die Resonanzen bei 55–56 sind den nach Gl. (h₁) entstehenden 9-Alkoxy-9-BBN-Verbindungen zuzuordnen. Die intensitätsgleichen, relativ breiten Signale bei 84–85 und 28–29 ppm stammen höchstwahrscheinlich von den Bor-Atomen der durch Austausch gebildeten $(\text{RO})_2\text{BSe}$ -9-BBN-Verbindungen. Die Hochfeldsignale gehören zu 4fach koordinierten Bor-Atomen von Assoziaten.



1 ($\delta^{11}\text{B} = 88$) und 9-Hydroxy-9-BBN ($\delta^{11}\text{B} = 56.7$) reagieren nach Gl. (h₂) unter Se/O-Austausch zu einem Gemisch aus **1H** ($\delta^{11}\text{B} = 85.8$) und Bis(1,5-cyclooctandiylboryl)-oxid¹⁹⁾ ($\delta^{11}\text{B} = 57.8$).

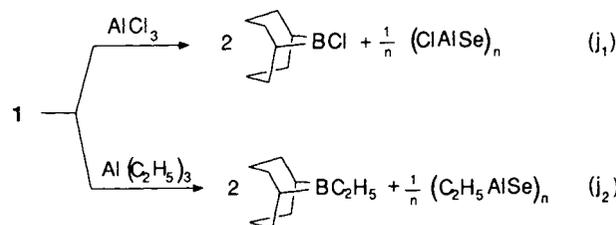
1 bildet mit der jeweils äquimolaren Menge Trichlor- oder Tribromboran bei Raumtemperatur in Mesitylen nach Gl. (i) spontan 9-Halogen-9-BBN und ein schwer lösliches Produkt, dessen Menge und Zusammensetzung den Formeln $\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Se}_3$ bzw. $\text{B}_2\text{Br}_2\text{Se}_3$ (MS-Analyse) ungefähr entspricht.



Hal : Cl, Br

Aus **1** und Triethylboran im Überschuß bildet sich bei Raumtemp. nach wenigen Minuten ein praktisch unlöslicher, weißer Niederschlag unbekannter Zusammensetzung. Vermutlich handelt es sich um Assoziate des durch Boryl-Austausch entstandenen Bis(diethylboryl)selenids, das in Analogie zu Bis(dimethylboryl)sulfid oligo- bzw. polymerisiert^{17,18)}.

Das Monoselenid **1** reagiert mit AlCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ oder $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ unter Substitution des Selen-Atoms gegen Chlor bzw. Ethyl-Gruppen. Aus **1** und AlCl_3 erhält man in Toluol bei Raumtemp. nach raschem Selen/Chlor-Austausch 9-Chlor-9-BBN entsprechend Gl. (j₁). Mit 92% Ausbeute isoliert man die analysenreine, feste Verbindung der Summenformel $(\text{AlClSe})_n$ mit unbekanntem Oligomerisationsgrad n . Die Bildung einer kristallinen 1:1-Additionsverbindung **1**- AlCl_3 wie bei der analogen Reaktion des Monosulfids²⁾ kann nicht nachgewiesen werden.

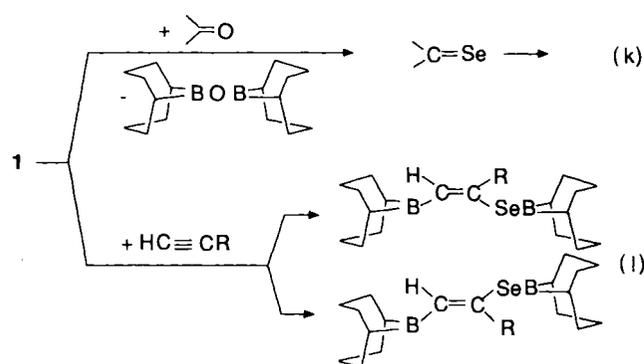


Mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ reagiert **1** unter Se/Cl- und Se/ C_2H_5 -Austausch zwischen den Bor- und Aluminium-Atomen. 9-Ethyl-9-BBN und 9-Chlor-9-BBN lassen sich als flüchtige Produkte ^{11}B -NMR-spektroskopisch identifizieren, während der Destillationsrückstand aus einem Gemisch von Chlor- und Ethylaluminiumseleniden besteht. **1** reagiert mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ unter Bildung von reinem 9-Ethyl-9-BBN und einem festen, weißen Destillationsrückstand aus einer verunreinigten Chloraluminium-Selen-Verbindung mit unbekannter Struktur.

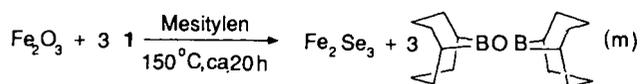
Läßt man auf **1** Triethylaluminium einwirken, so wird unter vollständigem Selen/Ethyl-Austausch mit ca. 90% Ausbeute 9-Ethyl-9-BBN nach Gl. (j₂) gewonnen. Der beim Abdestillieren aller flüchtigen Bestandteile anfallende uneinheitliche Aluminium-haltige Feststoff schmilzt $> 350^\circ\text{C}$.

Anwendungen der 1,5-Cyclooctandiylborylselenide

1 eignet sich zur Übertragung von Selen auf verschiedene Sauerstoff-Verbindungen. Versuche im analytischen Maßstab ergaben, daß der Se/O-Austausch zwischen 1 und Ketonen wie 4-Methylhexanon oder Diphenylketon bereits bei Raumtemperatur erfolgt. ^{11}B -NMR-spektroskopisch verschwindet 1 ($\delta^{11}\text{B} = 87.7$) vollständig unter Substitution durch Bis(1,5-cyclooctandiylboryl)oxid ($\delta^{11}\text{B} = 58$). Das Selen-Atom wird somit quantitativ nach Gl. (k) gegen ein Sauerstoff-Atom ausgetauscht. Die 1,2-Selenoborierung von 1-Alkinen mit 1 verläuft nach Resultaten aus Vorversuchen wie die 1,2-Thioborierung von 1-Alkinen mit Bis(1,5-cyclooctandiylboryl)sulfid²⁾ entsprechend Gl. (l). Die Einzelergebnisse der Selen-Übertragung auf organische Verbindungen werden wir später mitteilen.



Die präparative Selenidierung von Fe_2O_3 haben wir bereits durchgeführt. 1 mol Fe_2O_3 reagiert mit 3 mol 1 in siedendem Mesitylen innerhalb von 20 h unter quantitativem O/Se-Austausch. Man erhält nach Gl. (m) schwarzes, analysenreines Diisentriselelid Fe_2Se_3 mit hoher Ausbeute.



Tab. 1. Auszüge aus den Massenspektren

Verbindungen		Gef. m/z (% rel. Intensität) ^{a)}		
Bezeichnung	Molmasse	M ⁺	Basispeak	Weitere charakteristische Bruchstückmassen
1H	201.0	202(50)	41	140(22), 121(85), 97(45), 93(64), 79(52), 67(83), 55(66)
1	321.0	322(14)	121	93(58), 79(37), 65(25), 53(27), 41(39)
2	399.9	402(8)	121	201(40), 93(64), 79(42), 67(39), 55(38), 41(97)
3	213.1	213(90)	105	184(6), 172(20), 142(25), 128(44), 116(37), 108(92), 77(55)

^{a)} EI-Massenspektren (70 eV). Angegeben ist jeweils die Masse mit dem häufigsten natürlichen Isotop ^{12}C , ^1H , ^{11}B , ^{14}N und ^{80}Se .

Charakterisierung der Organobor-Selen-Verbindungen Massenspektrometrische Ergebnisse

Auszüge aus den Massenspektren der Verbindungen 1, 1H, 2 und von 3 findet man in Tab. 1. Verbindung 1 ($M^+ m/z = 322$) spaltet im Massenspektrometer die Neutralmasse $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{BSe}$ (201) unter Bildung der Basismasse $m/z = 121$ ($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{B}^+$) ab. Analog reagiert 2 ($M^+ m/z = 402$) unter Abspaltung der Neutralmasse $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{BSe}_2$ (281) zum Basispeak $m/z = 121$. Der weitere Zerfall der Moleküle 1 und 2 im Massenspektrometer verläuft unspezifisch unter Eliminierung von 28 bzw. 14 Masseneinheiten. 1H ($M^+ m/z = 202$) hat die Basismasse $m/z = 41$. Relativ intensiv tritt auch hier der Peak $m/z = 121$ auf, den wir wie bei 1 und 2 dem Bruchstück $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{B}^+$ zuordnen, das aus 1H vermutlich unter Abspaltung der Neutralmasse SeH (81) gebildet wird. In den Massenspektren der Additionsverbindungen $\gamma\text{Pic-1H}$ und TMP-1H treten lediglich die Molekülmassen M^+ und Bruchstückmassen der Einzelkomponenten auf.

Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen

Tab. 2 faßt die ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C - und ^{77}Se -NMR-Daten der neu hergestellten Organobor-Selen-Verbindungen in Lösung sowie die ^{77}Se -NMR (CP MAS)-Daten²⁸⁾ einiger der festen Organobor-Selen-Verbindungen zusammen.

Die Zusammensetzung sämtlicher Verbindungen wird durch die ^1H -NMR-Signale bestätigt. Die ^1H -NMR-Spektren der basenfreien Verbindungen 1 und 2 lassen die 4:20:4-Aufspaltung für die α -H-, ($\beta + \gamma$)-H- und γ -H-Atome erkennen. Bei 1H ist diese Differenzierung weniger ausgeprägt. Die ^1H -NMR-Spektren der Additionsverbindungen (γPic)₂-1 und (γPic)₂-2 sind im 9-BBN-Bereich nur unvollkommen aufgelöst. Die ^1H -NMR-Signale der Lewis-Base-1H-Verbindungen sind jedoch besser getrennt als die der komplexfreien Verbindungen. Die ^1H -NMR-Daten des Lewis-Basen-Anteils sind stets informativer als die des 9-BBN-Bereichs. Dies gilt vor allem für (γPic)₂-1 und (γPic)₂-2 (vgl. ^{13}C -NMR-Teil). Das Signal des SeH -Protons von Q-1H konnte nicht beobachtet werden.

Die ^{11}B -NMR-Signale von 1, 1H und 2 liegen im abgeschirmten Bereich ($\delta^{11}\text{B} = 88.3$ bis 84.1) für Diorganobor-Selen-Verbindungen²⁵⁾. Bei Lewis-Base-Komplexierung treten die abgeschirmten ^{11}B -Resonanzen (+4 bis -6 ppm) für die 4fach koordinierten Bor-Atome auf. Für die unsymmetrische Additionsverbindung TMP-1 beobachtet man erwartungsgemäß zwei intensitätsgleiche ^{11}B -NMR-Signale (85.7; -4.9 ppm). Das Mischdimer 1H-9-BBN ($\delta^{11}\text{B} = \text{ca. } 8$) läßt sich nur ^{11}B -NMR-spektroskopisch als Gleichgewichtskomponente in Lösung nachweisen. Die ^{11}B -Resonanzen der Additionsverbindungen $\gamma\text{Pic-1H}$ (+4), Q-1H (+32) und $\text{Et}_3\text{N-1H}$ (+50) deuten beim Übergang vom Imin- zum Amin-Stickstoff auf eine abnehmende NB-Wechselwirkung hin, die auf sterische Einflüsse zurückzuführen sein dürfte.

Die Zahl der ^{13}C -NMR-Signale für die 9-BBN-Atome stammt von der durch die Enantiotopie der 9-BBN(X)Y-Spezies und durch die gehinderte Rotation um die BSe-Bindung hervorgerufenen unterschiedlichen Umgebung^{2,3)} der

Tab. 2. NMR-Daten von 1 bis 3 und der Additionsverbindungen

Verbindung Nr. Schmp. [°C]	LM ^{a)}	$\delta^1\text{H}$ (ppm) 200 MHz [$^2J_{\text{PH}}$ (Hz)]			$\delta^{11}\text{B}^{b,c)}$ (ppm) 64.2MHz	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm) 75.5 MHz [$^nJ_{\text{PC}}$ (Hz)]				$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	$\delta^{77}\text{Se}$ (ppm) gelöst ^{d)} <fest> ^{e)}
		H(9-BBN)	H(Base)	H(Se)		C(9-BBN)		C(Base)			
					$\alpha\text{C}[\text{br}]$	βC	γC				
1 {79}	C_6D_6	2.24(2H) 1.94(10H) 1.28(2H)	-	-	88.3 ^{c)}	33.6	34.4	23.5	-	-	187 <184.4>
$(\gamma\text{Pic})_2\text{-1}$ {169}	$[\text{D}_8]\text{THF}$	≈ 2 bis 1 (28H)	8.56; 8.66 o 7.32; 7.56 m 2.42; 2.51 CH_3 ($\approx 2:1$)	-	3.8 ^{b)} 4.3(C_6D_6)	32.8 31.2	33.8 33.5	25.2 24.8	147.6; 145.5 o 126.2; 127.7 m 154.7; n.b. p 21.1; 21.3 CH_3 ($\approx 2:1$)	-	<182.4> <56.2>
TMP-1 {190}	C_6D_6	2.82(2H); 2.20(4H) 2.1 - 1.8(15H) 1.7 - 1.4(5H) 1.30(2H)	0.87(9H) [10.3]	-	85.7 ^{c)} -4.9 ^{c)} (1:1)	≈ 23.0	33.8 33.1 [2.5]	23.5 25.3 [2.5]	11.5 [35.4]	-18.6(br)	96 (50°C) <105.6>
1H {28}	CDCl_3	1.84(12H); 1.37(2H)	-	+0.44 [$J_{\text{SeH}}=54.1$]	84.8 ^{b)}	34.8	33.5	22.8	-	-	48.7 (+10°C) 52.6 (-33°C) 53.0; -3.5; -38.5 (-45°C)(C_7D_8) <kein Signal>
	C_6D_6	1.74(12H); 1.25(2H)	-	+0.34	83.8 ^{b)}	35.3	33.8	23.1	-	-	
$\gamma\text{Pic-1H}$ {132}	C_6D_6	2.90(2H) 2.15; 1.92(7H) 1.50(5H)	8.23 o 6.45 m 1.64 CH_3	-2.65 [$J_{\text{SeH}}=43.5$]	4.3 ^{c)}	26.2 30.4	33.5 24.4	25.0	144.2 o 126.6 m 152.8 p 20.9 CH_3	-	-107.2
TMP-1H {86}	C_6D_6	2.82(2H); 1.98; 1.60(10H) 0.99(2H)	0.89(9H) [9.8]	-3.16 [$J_{\text{SeH}}=43.4$]	-6.0 ^{b)} [$J_{\text{PB}}=58$]	24.0 32.7 [9.6]	33.2 24.2	25.4	11.1 [37.2]	-17.8	-231.7
Q-1H {130}	C_6D_6	2.48(4H); 2.22(2H) 2.03(4H); 1.80(2H) 1.63(2H)	2.79(6H) 1.20(1H) 0.97(6H)	n.b.	32 ^{c)}	30.1	34.2	24.3	48.3 24.2 20.2	-	n.g.
2 {135}	C_7D_8 (80°C)	2.06(4H) 1.68(20H) 1.20(4H)	-	-	84.1 ^{c)}	33.2	34.1	23.3	-	-	260 <-262(m)> <242.9>
$(\gamma\text{Pic})_2\text{-2}$ {235}	$[\text{D}_8]\text{THF}$	≈ 1.9 bis 1.0 (28H)	8.72; 8.64 o 8.60; 8.55 o 7.6 - 7.4 m 2.51 (41%) 2.50 (13%) 2.49 (18%) 2.46 (27%) } CH_3	-	3.1 ^{c)}	31.2 31.1 30.8 33.5	34.2 33.8 33.6	26.4	o m 147.2 127.7 145.5 127.2 145.1 126.8 144.9 126.5 p CH_3 129.0 21.4 128.5 21.3 128.0 21.2 127.3 21.1	-	n.g.
3 {38}	CD_2Cl_2	1.90(10H) 1.48(2H) 1.18(2H)	7.32 7.1 6.21(NH)	-	50.0 ^{c)}	28.1 23.5	34.1 33.4	23.9	144.0 i 129.2 o 122.7 m 123.2 p	-	-

^{a)} LM = Lösungsmittel; Messungen bei 20–30 °C, falls nicht anders vermerkt. — ^{b)} Halbhöhenbreite $h_{1/2} \leq 150$ Hz. — ^{c)} $h_{1/2} > 150$ — < 300 Hz. — ^{d)} In Lösung bei 38.2 MHz; vgl. Lit.²⁷⁾. — ^{e)} CP MAS bei 57.3 MHz, vgl. Lit.²⁸⁾.

α - und β - oder/und γ -C-Atome in den Additionsverbindungen. In den ^{13}C -NMR-Spektren von $(\gamma\text{Pic})_2\text{-1}$ treten zwei Signalsätze für sämtliche C-Atome annähernd im 2:1-Verhältnis auf, das auch für die ^1H -Resonanzen sämtlicher Protonen der Lewisbasen gefunden wird. Bei $(\gamma\text{Pic})_2\text{-2}$ beobachtet man für alle C-Atome der zwei γPic -Moleküle insgesamt

vier Signalsätze, deren prozentualer Anteil an Hand der ^1H -NMR-Signalintensitäten für die Methyl-Gruppen von γPic ermittelt werden kann. Wir vermuten, daß $(\gamma\text{Pic})_2\text{-1}$ und $(\gamma\text{Pic})_2\text{-2}$ in Lösung wegen gehinderter Rotation um die BSe-Bindung als stabilisierte Konformere vorliegen. — Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **3** treten zwei getrennte Signale für die

α -C^{1,5}- und die β -C^{2,4,6,8}-Atome des 9-BBN-Rings auf, was auf die gehinderte Rotation um die BN-Bindung des Aminoborans²⁶⁾ zurückzuführen ist.

Die ⁷⁷Se-NMR-Signallagen von gelöstem **1** ($\delta^{77}\text{Se} = 187$) und TMP-**1** (**96**) verdeutlichen den Einfluß der Komplexbildung am Bor-Atom auf das Selen-Atom. Interessant ist die Signalverschiebung $\Delta\delta^{77}\text{Se}$ beim Abkühlen von **1H** von +10°C ($\delta^{77}\text{Se} = 48.7$) bis auf -45°C²⁷⁾, bei dem in Lösung vor dem Ausfällen von festem (**1H**)_x (x = 2) durch Dimerisation* drei ⁷⁷Se-NMR-Signale bei +53 (**1H**), -3.5 [*trans*-(**1H**)₂?] und -38.5 [*cis*-(**1H**)₂?] ppm auftreten. - Während die ⁷⁷Se-NMR (CP MAS)-Spektren²⁸⁾ von festem **1** und TMP-**1** ein Resonanzsignal aufweisen, beobachtet man bei (γPic)₂-**1** und bei **2** jeweils zwei ⁷⁷Se-NMR-Signale, die wir auf die unterschiedliche Umgebung der Selen-Atome mit erhöhter Koordinationszahl zurückführen. Die Nichtauffindbarkeit der ⁷⁷Se-Resonanz beim festen *cis*-(**1H**)₂*¹ ist vermutlich auf die besonderen Bindungsverhältnisse der 3fach koordinierten Selen-Atome im B₂Se₂-Vierring zurückzuführen. Die Verbreitung des ⁷⁷Se-NMR-Signals von festem **1** gegenüber dem von festem **2** stützt diese Aussage.

Experimenteller Teil

Sämtliche Experimente wurden unter Argon als Schutzgas bei striktem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Die Elementgehalte (C, H, Al, B, Cl, N, P, Se) sind bei Dornis und Kolbe, Mülheim an der Ruhr, bestimmt worden.

Geräte: DSC: DuPont 1090. - IR: Perkin-Elmer 297. - MS³⁰⁾: Finnigan MAT CH 5 für flüssige und feste Proben; CEC 103 für Gase. - ¹H-NMR³¹⁾: Bruker AM 200. - ¹¹B-NMR³¹⁾: Bruker AC 200 (64.2 MHz); $\delta^{11}\text{B} = 0$ für (C₂H₅)₂O-BF₃ (extern). - ¹³C-NMR³¹⁾: Bruker AC 200 (50.2 MHz) und WM 300 (75.4 MHz). - ³¹P-NMR³¹⁾: Bruker AC 200 (81 MHz), H₃PO₄ (extern). - ⁷⁷Se-NMR²⁷⁾: Bruker AC 200 (38.2 MHz), Bruker MSL 300 (57.3 MHz), CP MAS²⁸⁾, Kontaktzeit 5 ms; $\delta^{77}\text{Se} = 0$ ppm für (CH₃)₂Se (extern), für CP MAS Relation über (NH₄)₂SeO₄ ($\delta^{77}\text{Se} = 1040.2$ ppm).

Ausgangsverbindungen: (9-BBN)₂³²⁾, B(OCH₃)₃, B(OC₂H₅)₃ und B(OC₄H₉)₃³³⁾, (9-BBN)₂O¹⁹⁾ stellte man nach Literaturangaben her. - Bezogen wurden schwarzes Selen-Pulver (E. Merck), BCl₃ (Messer-Griesheim), BBr₃, γ -Picolin (γPic) (Fluka), Chinuclidin (Q) (Aldrich), Triethylamin (BASF), Trimethylphosphan (Ventron), 4-Methylcyclohexanon (Schuchardt), Diphenylketon (Riedel de Haën), AlCl₃, C₂H₅AlCl₂, (C₂H₅)₂AlCl, (C₂H₅)₃Al (Schering) und Fe₂O₃ (BASF). - Die Lösungsmittel (Pentan, Hexan, Toluol, Mesitylen) machte man vor Gebrauch luft- und wasserfrei und bewahrte sie unter Argon auf.

Bis(1,5-cyclooctandiylboryl)monoselenid (**1**) und Reaktionen

1 aus (9-BBN)₂ und Selen: Zur Lösung von 60.96 g (250 mmol) (9-BBN)₂ in 250 ml Mesitylen gibt man bei 150°C portionsweise 19.83 g (251 mmol) schwarzes Selen-Pulver. Spontan entwickelt sich Gas, in ca. 2 h sind 5.53 l (99%) H₂ (MS) aufgefangen. Nach Einengen der gelbgrünen Lösung i. Vak. sublimieren bei 110-120°C/0.001 Torr 69.50 g (87%) farbloses **1** mit unscharfem Schmp. um 79°C (DSC: 73°C). - MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1 und 2.

C₁₆H₂₈B₂Se (321.0) Ber. C 59.88 H 8.79 B 6.73 Se 24.60
Gef. C 59.50 H 8.74 B 6.93 Se 24.32

*¹ Siehe Fußnote auf S. 1816.

1 aus (9-BBN)₂ und Selen im analytischen Maßstab: Die schwarze Suspension von 121.5 mg (1.54 mmol) Selen-Pulver in 2 ml Mesitylen spaltet nach Zugabe von 669.5 mg (2.74 mmol) (9-BBN)₂ ($\delta^{11}\text{B} = 27.2$) bei >130°C H₂ ab. Die Suspension wird in 30 min bei 135°C schwarzgrau ($\delta^{11}\text{B} = 83.7$; 27.2; 8), in weiteren 15 min erhält man eine klare, gelbe Lösung (85.7; 27.2; 8). Nach insgesamt 105 min ist 1.0 mmol H₂ pro Äquivalent Selen freigesetzt. Das trübe, weiße Gemisch enthält **1** ($\delta^{11}\text{B} = 87.7$) und überschüssiges (9-BBN)₂ (27.1 ppm).

1 aus **2** mit (9-BBN)₂ im analytischen Maßstab: Die auf 130-140°C erhitzte gelbe Lösung aus 269.0 mg (0.67 mmol) **2** ($\delta^{11}\text{B} = 78$) und 171.5 mg (0.705 mmol) (9-BBN)₂ ($\delta^{11}\text{B} = 27$) in 5 ml Toluol spaltet in ca. 3 h insgesamt 0.62 mmol (93%) H₂ ab. [Nach Abspalten der Hälfte des Gases ist die ¹¹B-Resonanz bei 8 ppm von **1H**-9-BBN nachzuweisen.] Man erhält eine farblose Lösung mit ¹¹B-NMR-Signal bei 87 (und wenig 27) ppm.

1 mit Lewisbasen

(NB)₂Bis(γ -picolin)-Bis(1,5-cyclooctandiylboryl)selenid [(γPic)₂-**1**]: 1.63 g (17.5 mmol) γ -Picolin (γPic) in 2 ml Hexan tropft man in 10 min zu 2.79 g (8.7 mmol) **1** in 20 ml Hexan. Unter Temperaturanstieg auf ca. 42°C fällt ein voluminöser Niederschlag aus. Man gibt 20 ml Hexan zu und rührt 2 h bei Raumtemp. Nach Filtrieren, Waschen mit Hexan und Trocknen i. Vak. erhält man 3.87 g (88%) festes, orangefarbenes (γPic)₂-**1** mit Schmp. 169°C. - NMR-Daten vgl. Tab. 2.

C₂₈H₄₂B₂N₂Se (507.2)

Ber. C 66.30 H 8.35 B 4.26 N 5.52 Se 15.57

Gef. C 65.88 H 8.11 B 4.43 N 5.61 Se 15.91

(PB) Trimethylphosphan-Bis(1,5-cyclooctandiylboryl)selenid (TMP-**1**): 1.62 g (21 mmol) Trimethylphosphan (TMP) in 5 ml Hexan tropft man in wenigen min zu 2.89 g (9 mmol) **1** in 20 ml Hexan. Unter Temperaturanstieg bis ca. 34°C fällt weißes, festes TMP-**1** aus. Man rührt noch 2 h bei Raumtemp., filtriert und wäscht mit Hexan. Nach Trocknen verbleiben 3.01 g (84%) TMP-**1** mit Schmp. 190°C. - NMR-Daten vgl. Tab. 2.

C₁₉H₃₇B₂PSe (397.1)

Ber. C 57.47 H 9.39 B 5.44 P 7.81 Se 19.88

Gef. C 57.06 H 9.19 B 5.51 P 7.93 Se 20.28

1 mit Lewis-Säuren

1 und Trialkoxyborane B(OR)₃ im analytischen Maßstab: Nach Vereinigen äquimolarer Mengen **1** ($\delta^{11}\text{B} = 88$) und B(OR)₃ [R = CH₃ (18.1), C₂H₅ (17.2), C₄H₉ (17.6)] in Mesitylen bei Raumtemp. erhält man jeweils farblose Lösungen mit ¹¹B-NMR-Signalen bei (n.b. = nicht beobachtet):

R = CH ₃ :	n.b.	18.0	29.3	56.1	84.8 (sbr)
C ₂ H ₅ :	-5.7 (br)	17.1	27.9	55.2	85.1 (br)
C ₄ H ₉ :	-2.4 (br)	17.5	28.5	55.5	84.2 (br)

Die Signale bei 55-56 ppm sind am intensivsten, die Peaks bei 28-29 und 84-85 ppm praktisch intensitätsgleich. Gibt man nur ca. 0.6 mol B(OC₄H₉)₃ zu 1 mol **1** in Mesitylen, so treten ¹¹B-Resonanzen bei -4.8 (br), 17.5, 28.5 (br), 55.5 und 86.2 (br) auf, wobei letzteres deutlich intensiver ist als das Signal bei 28.5 ppm. - In der Mesitylen-Lösung von ungefähr äquivalenten Mengen **1** ($\delta^{11}\text{B} = 88$) und 9-Hydroxy-9-BBN ($\delta^{11}\text{B} = 56.7$) beobachtet man zwei intensitätsgleiche ¹¹B-NMR-Signale bei 85.8 (gemittelt?) und 57.8 ppm.

1 und Trihalogenborane BHal₃ [Cl: $\delta^{11}\text{B} = 46.3$ in Heptan, Br: 38.4 in Heptan] im analytischen Maßstab: Beim Vereinigen von 1 mmol **1** und ca. 1.3 mmol BHal₃ (Hal = Cl, Br) in Mesitylen erhält man einen praktisch unlöslichen Niederschlag (vermutlich

$B_2Hal_2Se_3$) und eine farblose Lösung mit ^{11}B -NMR-Signalen bei 80.9 (9-Cl-9-BBN)³⁴) bzw. 83.4 ppm (9-Br-9-BBN)³⁴).

9-Br-9-BBN und $(B_2Br_2Se_3)_n$ aus 1 mit BBr_3 : Zur erhitzten Lösung (Bad: 80–100 °C) von 519.8 mg (1.62 mmol) **1** in 10 ml Toluol tropft man langsam 378.8 mg (1.51 mmol) BBr_3 in 2 ml Toluol. Der sofort gebildete Niederschlag geht rasch wieder in Lösung, aus der erneut ein unlöslicher Feststoff ausgeschieden wird. Man erhitzt die gelbliche Suspension 1 h auf 110 °C, filtriert nach Abkühlen vom Feststoff und erhält nach Trocknen i. Vak. (0.01 Torr) 200 mg $BBrSe$ -Gemisch³⁵) [MS: Gef. $m/z = 420$ ($B_2Br_2Se_3$), 340 ($B_2Br_2Se_2$), 250 ($BBrSe_2$)] mit Schmp. (DSC) 325 °C (Zers.); Ber. 38.1% Br für $B_2Br_2Se_3$, Gef. 36% Br. – Nach Einengen des Filtrats werden 450 mg (74%) gelbliches, schwach viskoses 9-Br-9-BBN ($\delta^{11}B = 83.4$)³⁴) erhalten.

9-Chlor-9-BBN und $(ClAlSe)_n$ aus 1 und $AlCl_3$: Man vereingt 4.01 g (12.5 mmol) **1** und 1.67 g (12.5 mmol) $AlCl_3$ in 70 ml Toluol (schwache Wärmetönung) und erhält nach Rühren bei Raumtemp. (wenige min) einen weißen Niederschlag, von dem nach weiterem Rühren bei 80 °C (1.5 h) abfiltriert wird: 1.62 g (Ber. 1.77 g für $ClAlSe$) beigefärbener Feststoff mit Schmp. > 350 °C. – ^{77}Se -NMR (CP MAS)³⁸): $\delta = -303$ ($h_{1/2} \approx 700$ Hz).

$(AlClSe)_n$ (141.5)_n Ber. Al 19.08 Cl 25.09 Se 55.80
Gef. Al 19.20 Cl 24.98 Se 55.68

Nach Einengen des Filtrats bei 14 Torr (Bad ≤ 50 °C) erhält man 2.51 g (64%) 9-Cl-9-BBN (1H -, ^{11}B -NMR)³⁴) mit Sdp. 30–35 °C/0.001 Torr.

9-Ethyl-9-BBN, 9-Cl-9-BBN und Chlor(ethyl)aluminiumselenide aus 1 mit $EtAlCl_2$: 1.21 g (9.5 mmol) $EtAlCl_2$ in 10 ml Toluol tropft man rasch (Temperaturanstieg um 5 °C) zu 3.06 g (9.5 mmol) **1** in 40 ml Toluol. Wenig feiner Niederschlag fällt aus. Nach Rühren bei 80 °C (5 h) filtriert man von 1.23 g weißem Feststoff [($Et(Cl)AlSe$)_n?] ab, engt bei 14 Torr ein und erhält 2.23 g Destillat mit Sdp. 30–35 °C/0.001 Torr: $\delta^{11}B = 87.8$ (9- C_2H_5 -9-BBN³⁶), 55%), 81.5 (9-Cl-9-BBN, 45%).

$(ClAlSe)_n$ und 9-Ethyl-9-BBN aus 1 und $(C_2H_5)_2AlCl$: 1.28 g (5.3 mmol) [(C_2H_5)₂ $AlCl$]₂ in 10 ml Toluol gibt man rasch zu 3.39 g (10.6 mmol) **1** in 40 ml Toluol (Temperaturanstieg auf 31 °C). Ein feiner weißer Niederschlag fällt aus, nach Rühren bei 89 °C (1.5 h, mehr Niederschlag) filtriert man von 1.46 g weißem Feststoff (ber. 1.5 g $ClAlSe$) mit Schmp. < 350 °C ab. – Aus dem Filtrat gewinnt man nach Entfernen des Lösungsmittels bei 12 Torr 2.16 g (68%) 9-Ethyl-9-BBN mit Sdp. 30 °C/0.001 Torr (1H -, ^{11}B -NMR)³⁶).

$(C_2H_5AlSe)_n$ und 9-Ethyl-9-BBN aus 1 und $Al(C_2H_5)_3$: Zu 3.27 g (10.2 mmol) **1** in 40 ml Toluol tropft man rasch 1.16 g (10.2 mmol) Triethylaluminium in 10 ml Toluol (Temperaturanstieg auf 34 °C). Nach Rühren bei 80 °C (1.5 h) filtriert man von 1.38 g weißem Feststoff (Ber. 1.38 g C_2H_5AlSe) mit Schmp. > 350 °C (DSC) ab.

$(C_2H_5AlSe)_n$ (135.0)_n Ber. C 17.78 H 3.70 Al 19.99 Se 58.49
Gef. C 23.24 H 4.08 Al 15.99 Se 56.51

Aus dem Filtrat erhält man nach Abdestillieren des Toluols bei 12 Torr 2.71 g (89%) 9-Ethyl-9-BBN mit Sdp. 35 °C/0.001 Torr (1H -, ^{11}B -NMR)³⁶).

1 und Ketone im analytischen Maßstab: Aus **1** ($\delta^{11}B = 88$) und überschüssigem Keton (4-Methylcyclohexanon, Diphenylketon) (Mol-Verhältnis $\approx 1:2$) in Toluol erhält man bei Raumtemp. spontan eine farblose bzw. grüne Lösung mit einem ^{11}B -NMR-Signal bei ca. 58 ppm [(9-BBN)₂O]¹⁹).

Dieisentriselelid aus Fe_2O_3 und 1: 0.41 g (2.57 mmol) Fe_2O_3 und 2.68 g (8.35 mmol) **1** werden 20 h in ca. 15 ml siedendem Mesitylen

unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktion wird ^{11}B -NMR-spektroskopisch verfolgt (nach 3 h 45%, nach 20 h 100% Umsatz). Aus der anfangs braunen, dann schwarzen Suspension werden 0.75 g (84%) schwarzes Fe_2Se_3 abfiltriert und getrocknet.

Fe_2Se_3 (348.6) Ber. Fe 32.04 Se 67.96 Gef. Fe 32.24 Se 67.54

Aus dem Filtrat erhält man nach Einengen bei 0.001 Torr 2.1 g (100%) (9-BBN)₂O ($\delta^{11}B = 57.6$) mit Schmp. 108 °C¹⁹).

9-(Hydroseleno)-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (1H) und Reaktionen

1H und 9-(Phenylamino)-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (3): 6.50 g (69.8 mmol) Anilin tropft man in ca. 20 min zu 22.39 g (69.8 mmol) **1** in 125 ml Pentan (leichter Temperaturanstieg). Das während des Zutropfens ausgefallene weiße $C_6H_5NH_2$ -**1** geht wieder in Lösung. Man erhitzt 3 h unter Rückfluß, entfernt dann das Pentan i. Vak. (14 Torr) und erhält 10.96 g (78%) farbloses **1H** mit Sdp. 30 °C/0.001 Torr bzw. festes *cis*-Dimer (**1H**)₂^{*)} mit Schmp. 28 °C (DSC). – IR (Hexan): $\tilde{\nu} = 2300$ cm^{-1} (SeH)^{15,18}. – MS- und NMR-Daten s. Tab. 1 und 2.

$C_8H_{15}BSe$ (201.0) Ber. C 47.81 H 7.51 B 5.37 Se 39.28
Gef. C 47.89 H 7.77 B 5.12 Se 39.06

Nach Aufnehmen von 16.43 g gelblichem, leicht viskosem Rückstand [$\delta^{11}B = 51.6$ (92%), 87.8 (8%)] in Pentan erhält man beim langsamen Abkühlen **3** mit Schmp. 37–38 °C. – MS- und NMR-Daten s. Tab. 1 und 2.

$C_{14}H_{20}BN$ (213.1) Ber. C 78.90 H 9.46 B 5.07 N 6.57
Gef. C 78.64 H 9.68 B 4.97 N 6.70

1H-9-BBN aus 1H mit (9-BBN)₂ im analytischen Maßstab: Beim Vermischen von 1 Äquivalent **1H** ($\delta^{11}B = 83.2$) und 0.5 Äquivalent (9-BBN)₂ ($\delta^{11}B = 27$) in Toluol erhält man eine Lösung aus **1H** (84.8 ppm, Signalintensität ca. 40%), (9-BBN)₂ (27.2 ppm, ca. 40%) und **1H-9-BBN** (8 ppm, ca. 20%).

γ -Picolin-9-(Hydroseleno)-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (γ Pic-1H): 0.8 ml (ca. 8 mmol) γ Pic pipettiert man rasch zu 1.37 g (6.8 mmol) **1H** in 10 ml Hexan. Unter Erwärmen bildet sich eine orangegelbe, voluminöse Suspension, die 1 h bei Raumtemp. gerührt und dann mit 40 ml Hexan und 5 ml Toluol verdünnt wird. Nach Auflösen in der Wärme kristallisiert beim Abkühlen γ Pic-**1H** aus. Nach Abhebern der überstehenden Lösung, Waschen mit Pentan und Trocknen i. Vak. erhält man 1.74 g (87%) reines γ Pic-**1H** als goldgelbe lange Nadeln mit Schmp. 132 °C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2290$ cm^{-1} (SeH)^{15,18}. – MS: $m/z = 202$ (**1H**), 121, 93 (γ Pic). – NMR-Daten s. Tab. 2.

$C_{14}H_{22}BNSe$ (294.1)
Ber. C 57.19 H 7.55 B 3.67 N 4.76 Se 26.86
Gef. C 57.19 H 7.50 B 3.81 N 4.71 Se 26.86

Trimethylphosphan-9-(Hydroseleno)-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (TMP-1H): 1 ml (ca. 9.7 mmol) TMP pipettiert man zur farblosen Lösung aus 1.48 g (7.4 mmol) **1H** in 10 ml Hexan (Temperaturanstieg auf ca. 40 °C). Beim Abkühlen fällt weißes TMP-**1H** aus, das noch 1 h bei Raumtemp. gerührt und dann durch leichtes Erwärmen wieder vollständig gelöst wird. Beim langsamen Abkühlen auf –78 °C kristallisiert farbloses TMP-**1H** aus, von dem nach Abhebern der überstehenden Flüssigkeit, Waschen mit kaltem Hexan und Trocknen i. Vak. 1.90 g (93%) mit Schmp. 85–86 °C erhalten werden. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2309$ cm^{-1} (SeH)^{15,18}. – MS: $m/z = 202$ (**1H**), 121 (Basismasse), 93, 76 (TMP), 61. – NMR-Daten s. Tab. 2.

$C_{11}H_{24}BPSe$ (277.1)
Ber. C 47.67 H 8.73 B 3.90 P 11.19 Se 28.51
Gef. C 47.60 H 8.64 B 3.83 P 11.21 Se 28.61

*) Siehe Fußnote auf S. 1816.

Chinuclidin-9-(Hydroseleno)-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (Q-1H): Eine Lösung aus 1.0 g (9 mmol) Q in 10 ml Hexan gibt man rasch zu 1.81 g (9 mmol) 1H in 10 ml Hexan. Spontan fällt unter Wärmetwicklung ein voluminöser Festkörper aus. Man verdünnt mit 20 ml Hexan, rührt noch 2 h bei Raumtemp. und filtriert ab. Nach wiederholtem Waschen mit Hexan und Trocknen i. Vak. erhält man 2.28 g (81%) weißes Q-1H mit Schmp. 129–130°C (Zers.)³⁷. Beim Abkühlen des Filtrats auf –78°C kristallisieren weitere 0.14 g (5%) Q-1H. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2266 cm⁻¹ (scharf, SeH)^{15,18}. – NMR-Daten s. Tab. 2.

C₁₅H₂₈BNSe (312.2)

Ber. C 57.71 H 9.04 B 3.46 N 4.49 Se 25.30

Gef. C 56.58 H 8.85 B 3.58 N 4.58 Se 26.46

1H und Triethylamin im Überschuss in Toluol: $\delta^{11}\text{B}$ = 50.2 (br).

Bis(1,5-cyclooctandiyloboryl)diselenid (2) und Reaktionen

2 aus 1 und Selen: Die Suspension von 10.65 g (33 mmol) 1 und 2.62 g (33 mmol) schwarzem Selen-Pulver in ca. 120 ml Mesitylen erhitzt man 2 h auf 120°C. Aus der gelbgrünen Lösung fällt 2 beim Abkühlen aus. Nach Entfernen des Mesitylens i. Vak. (0.001 Torr) und Trocknen bei 70°C/0.001 Torr verbleiben 12.30 g (93%) gelbgrünes 2 mit Schmp. 135°C (DSC: 134°C), aus dem beim Sublimieren i. Vak. (80–120°C/0.001 Torr) zitronengelbes 2 erhalten wird. – MS- und NMR-Daten vgl. Tab. 1 und 2.

C₁₆H₂₈B₂Se₂ (399.9) Ber. C 48.04 H 7.06 B 5.41 Se 39.48

Gef. C 47.94 H 7.38 B 5.42 Se 39.16

2 mit Lewis-Basen

(NB)₂Bis(γ -picolin)-Bis(1,5-cyclooctandiyloboryl)diselenid [(γ -Pic)₂-2]: 0.75 g (8.1 mmol) γ Pic gibt man rasch zur gelben Suspension aus 1.51 g (3.78 mmol) 2 in 20 ml Hexan. Nach spontaner Orangefärbung und schwacher Wärmetönung wird 2 h bei Raumtemp. gerührt, danach filtriert und das feste Produkt mehrmals mit Hexan gewaschen. Man erhält nach Trocknen i. Vak. 1.98 g (89%) festes, orangegelbes (γ Pic)₂-2 mit Schmp. 235°C (DSC: 222°C). – NMR-Daten vgl. Tab. 2.

C₂₈H₄₂B₂N₂Se₂ (586.2)

Ber. C 57.37 H 7.22 B 3.68 N 4.78 Se 26.94

Gef. C 57.10 H 7.84 B 3.75 N 4.68 Se 26.69

TPM-1 und TMPSe aus 2 und TMP: 1.21 g (16 mmol) TMP in 10 ml Toluol tropft man in 10 min zur Suspension aus 2.88 g (7.2 mmol) 2 in 30 ml Toluol (Temperaturanstieg). Die blaßgelbe Lösung wird 2 h bei Raumtemp. gerührt, dann das Lösungsmittel bei 12 Torr entfernt. Man erhält nach Sublimieren bei 60–80°C/0.001 Torr 0.92 g (82%) farbloses TMPSe mit Schmp. 134°C (Lit.³⁸ 140°C). – MS: m/z = 156 (M⁺, 100), 141 (27), 113 (31), 76 (69), 75 (71). – ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 7.2 (J_{SeP} = 712 Hz). – ⁷⁷Se-NMR (CP MAS)²⁸: δ = –206.7 ($h_{1/2}$ = 18 Hz; J_{SeP} = 655 Hz). – Zurück bleiben 2.52 g (88%) TMP-1, die sich bei 110–120°C/0.001 Torr quantitativ sublimieren lassen; Schmp. 190°C. – Analysenwerte s. o., NMR-Daten s. Tab. 2.

Versuch zur Herstellung von 9-(Hydrodiseleno)-9-borabicyclo[3.3.1]nonan: Aus der Suspension von 2 in Toluol bildet sich bei Raumtemp. beim Eintropfen von Anilin sofort rotes Selen. Nach Zugabe der äquimolaren Menge Anilin ist schwarzes Selen ausgefallen. In der überstehenden farblosen Lösung läßt sich 3 ($\delta^{11}\text{B}$ = 50) nachweisen.

CAS-Registry-Nummern

1: 116951-81-6 / (γ Pic)₂-1: 120771-73-5 / TMP-1: 120771-74-6 / 1H: 120789-37-9 / γ Pic-1H: 120771-76-8 / Q-1H: 120771-78-0 / TMP-1H: 120771-77-9 / 1H-9-BBN: 120771-75-7 / 2: 120789-32-4 / (γ Pic)₂-2: 120771-79-1 / 3: 120789-33-5 / γ -Pic: 108-89-4 / TMP: 594-09-2 / Q: 100-76-5 / (9-BBN)₂: 21205-91-4 / TMPSe: 20819-

54-9 / (CH₃O)₂BSe-9-BBN: 120789-34-6 / (C₂H₅O)₂BSe-9-BBN: 120789-35-7 / (C₄H₉O)₂BSe-9-BBN: 120789-36-8 / 9-Br-9-BBN: 22086-45-9 / 9-Cl-9-BBN: 22086-34-6 / 9-C₂H₅-9-BBN: 52102-17-7 / (BrBSe): 21931-13-5 / (AlClSe): 43337-67-3 / (C₂H₅AlSe)₂: 24974-92-3 / Fe₂Se₃: 12063-28-4 / B(OCH₃)₃: 121-43-7 / B(OC₂H₅)₃: 150-46-9 / B(OC₄H₉)₃: 688-74-4 / BCl₃: 10294-34-5 / BB₃: 10294-33-4 / AlCl₃: 7446-70-0 / C₂H₅AlCl₂: 563-43-9 / (C₂H₅)₂AlCl: 96-10-6 / Al(C₂H₅)₃: 97-93-8 / Fe₂O₃: 1309-37-1 / H₂NC₆H₅: 62-53-3 / Se: 7782-49-2 / 4-Methylcyclohexanon: 589-92-4 / Diphenylketon: 119-61-9

- ¹¹ 88. Mitteilung über Borverbindungen; 87. Mitteilung: R. Köster, W. Schübler, M. Yalpani, *Chem. Ber.* **122** (1989) 677.
- ² R. Köster, G. Seidel, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1988) 687.
- ³ R. Köster, G. Seidel, R. Boese, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1137.
- ⁴ B. M. Mikhailov, T. A. Shchegoleva, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1959**, 357, engl. 331 [*Chem. Abstr.* **53** (1959) 20041].
- ⁵ W. Siebert, Herstellung der Organobor-Selen-Verbindungen, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3a (R. Köster, Ed.), S. 896f., Thieme, Stuttgart 1982.
- ⁶ R. Köster, Bibliographie der Organobor-Selen-Verbindungen, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3c (R. Köster, Ed.), S. 624, Thieme, Stuttgart 1984.
- ⁷ M. Schmidt, W. Siebert, E. Gast, *Z. Naturforsch., Teil B*, **22** (1967) 557.
- ⁸ M. Schmidt, W. Siebert, F. R. Rittig, *Chem. Ber.* **101** (1968) 281.
- ⁹ M. Schmidt, E. Kiewert, *Z. Naturforsch., Teil B*, **26** (1971) 613.
- ¹⁰ W. Siebert, F. Riegel, *Chem. Ber.* **106** (1973) 1012.
- ¹¹ F. Riegel, W. Siebert, *Z. Naturforsch., Teil B*, **29** (1974) 719.
- ¹² W. Siebert, E. Gast, F. Riegel, M. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **90** (1975) 13.
- ¹³ R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1955.
- ¹⁴ W. R. Leonard, T. Livinghouse, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 730.
- ¹⁵ M. Yalpani, R. Köster, R. Boese, *Chem. Ber.* **122** (1989) 19.
- ¹⁶ R. Köster, W. Schübler, unveröffentlicht, analytische Untersuchungen mit Tetrapropylidiboran(6) (TPDB) und (9-BBN)₂.
- ¹⁷ H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **28** (1971) 167.
- ¹⁸ ^{18a} W. Siebert, Organylborselenide und cyclische Bor-Selen-Systeme, in *Gmelin*, 8. Aufl., Bd. 19/3, S. 82–91, Springer, Berlin 1975. – ^{18b} K. Beeker, Das System Bor-Selen, in *Gmelin*, 8. Aufl., 1st Suppl. 3, S. 92–101, Springer, Berlin 1981.
- ¹⁹ R. Köster, W. Schübler, G. Seidel, *Organomet. Synth.* **4** (1988) 460.
- ²⁰ E. G. Rys, V. P. Balema, N. N. Godovikov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1987**, 2398, engl. 2227 [*Chem. Abstr.* **109** (1988) 129087].
- ²¹ R. Köster, Lewisbase-Organodiboroxane, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3b (R. Köster, Ed.), S. 621, Thieme, Stuttgart 1983.
- ²² M. Yalpani, J. Serwatowski, R. Köster, *Chem. Ber.* **122** (1989) 3.
- ²³ M. Yalpani, R. Köster, R. Boese, M. Sulkowski, *Chem. Ber.* **122** (1989) 9.
- ²⁴ 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. 521, Thieme, Stuttgart 1984.
- ²⁵ Siehe Lit.²⁴, S. 417, 481.
- ²⁶ K. Beeker in *Gmelin*, 8. Aufl., Borverbindungen, Bd. 22/4, S. 193ff., Springer, Berlin 1975.
- ²⁷ Für die ⁷⁷Se-NMR-Messungen in Lösung danken wir Herrn Prof. Dr. B. Wrackmeyer, Universität Bayreuth.
- ²⁸ Für die ⁷⁷Se-NMR CP MAS-Messungen danken wir Frau Dr. A. Sebald, Bayrisches Geoinstitut, Universität Bayreuth.
- ²⁹ Zur Meßtechnik vgl. L. H. Merwin, A. Sebald, J. E. Espidel, R. H. Harris, *J. Magn. Reson.* **84** (1989) im Druck (erscheint im Augustheft).
- ³⁰ MS-Daten: D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- ³¹ NMR-Kartei, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- ³² R. Köster, P. Binger, *Inorg. Synth.* **15** (1974) 142, 147.
- ³³ R. Köster, Organische Derivate der Borsäuren, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. VI/2, S. 193ff., Thieme, Stuttgart 1962.
- ³⁴ Vgl. Lit.²⁴, dort S. 452.

³⁵⁾ Vgl. J. Cueilleron, R. Hillel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 3635.

³⁶⁾ Vgl. Lit.²⁴⁾, dort S. 435.

³⁷⁾ *Anmerkung bei der Korrektur (19. Juni 1989)*: Festes Q-1H verändert sich beim Stehenlassen bei 0°C in ca. 4 Wochen: IR [3240 cm⁻¹ (br, >NH), 2400–2250 mit mehreren Spitzen (–NH, SeH?)]; ¹H-NMR [$\delta^1\text{H}$: 2.2 (s, neu), 1.1 (br, neu) ppm und wei-

tere kleinere Veränderungen gegenüber Q-1H, s. Tab. 2]; ¹¹B-NMR [$\delta^{11}\text{B}$: 40.5 ppm ($h_{1/2} = 420$ Hz)]; deutlich geringere Löslichkeit in [D₆]Benzol als bei Q-1H.

³⁸⁾ K. Sasse, Tertiäre Phosphinselenide, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XII/1, S. 174, Thieme, Stuttgart 1963.

[92/89]