

Journal of Organometallic Chemistry, 145 (1978) 1–16
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

BORVERBINDUNGEN

X*. RINGERWEITERUNGEN VON 1,3,2-DIAZABORA-CYCLOALKANEN MIT PHENYLISOCYANAT BZW. -ISOTHIOCYANAT

ULRICH W. GERWARTH* und KLAUS-DIETER MÜLLER**

Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Universität, Johann Joachim Becher-Weg 24, D-6500 Mainz (B.R.D.)

(Eingegangen den 9. August 1977)

Summary

During the aminoboration of appropriate double bond systems with 1,3,2-diazabora-cycloalkanes the heterocyclic ring system is expanded by insertion of two atoms of the double bond system. Collected data of comparative compounds enable us now to give a more detailed description of the reaction between a $N=C=X$ group ($X = O, S$) and the $B-N$ bond in 1,3,2-diazabora-cycloalkanes as well as of the medium sized boron heterocycles formed.

Zusammenfassung

Bei der Aminoborierung von geeigneten Doppelbindungssystemen mit 1,3,2-Diazabora-cycloalkanen wird der heterocyclische Ring unter Einschub von zwei Atomen des Doppelbindungssystems erweitert. Gesammeltes Vergleichsmaterial gestattet jetzt eine weitgehende Beschreibung sowohl der Reaktion zwischen einer $N=C=X$ -Gruppe ($X = O, S$) und der $B-N$ -Bindung in 1,3,2-Diazabora-cycloalkanen als auch der gebildeten mittelgrossen Borheterocyclen.

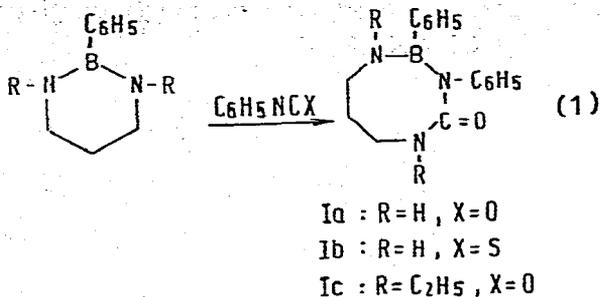
Einführung

Mittelgrosse Borheterocyclen mit einer $N-B-N$ -Sequenz sind früher nur von Cragg et al. [1] und Fritz et al. [2] beschrieben worden. Wir untersuchten die Aminoborierung von Phenylisocyanat [3,4] bzw. -isothiocyanat [4] mit 2-Phenyl-1,3,2-diazabora-cyclohexan und von Phenylisocyanat mit 1,3-Diäthyl-2-phenyl-1,3,2-diazabora-cyclohexan [5,6,7]. Es erwies sich, dass diese Reaktionen

* IX. Mitteilung vgl. ref. 9.

** z.Zt. Department of Chemistry, University of Kentucky, Lexington, KY 40506 (U.S.A.)

immer nach der Gl. 1 ablaufen. Die hergestellten Diazaboracycloalkane zeigen keinerlei Anzeichen für die metathetische Umlagerung zu oligomeren Heterocyclen, wie sie für andere Ringsysteme dieser Art gefunden wurde [8,9]. Andererseits stimmen ihre Eigenschaften nicht mit den Angaben von Cragg et al. [1] überein. Das bei den vorhergegangenen Untersuchungen [3-7] gesammelte Material und die gefundenen spektroskopischen Regelmässigkeiten setzen uns jetzt in die Lage, weitere Einschubreaktionen der $N=C=X$ -Gruppe in die B-N-Bindungen verschiedener Diazaboracycloalkane zu studieren und aus den komplizierten Spektren sichere Schlüsse zu ziehen.

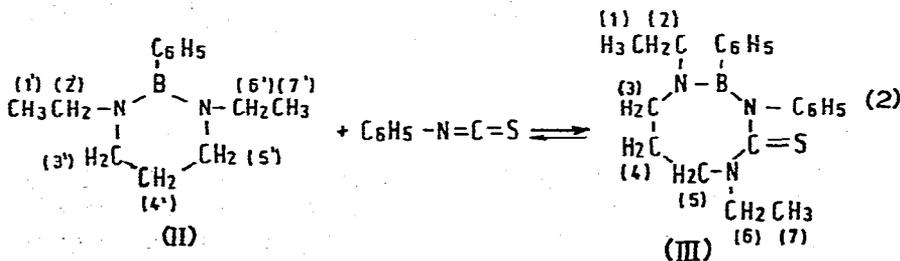


Die Ringerweiterungen

1,3-Diäthyl-2-phenyl-1,3,2-diazabora-cyclohexan (II) und Phenylisothiocyanat

Nach 54 stündigem Verrühren der Ausgangssubstanzen bei Raumtemperatur erhält man zwei Phasen, in der Hauptsache ein dünnflüssiges Produkt und daneben wenig glasartiges Material. Das ¹H-NMR-Spektrum der Flüssigkeit zeigt nur Signale, die von einem Gemisch der Ausgangskomponenten herrühren. Im Spektrum des glasartigen Produkts tritt ein Signal bei etwa 3.8 ppm auf, das nach der Vergleichsmethode [6,7] den CH₂-Gruppen 5 und 6 in Gl. 2 zugeordnet wird. Ebenso ist die erwartete Aufspaltung des Triplets der CH₃-Gruppen 1 bzw. 7 in zwei neue Triplets bei 0.85 ppm bzw. 1.15 ppm erfolgt (Fig. 1).

Die Auswertung der Flächenverhältnisse dieser Signale ergibt, dass die Aminoborierung von Phenylisothiocyanat mit II nach 76 stündigem Kochen in Benzol etwa zur Hälfte abgelaufen ist und durch folgendes Gleichgewicht beschrieben werden kann (Gl. 2).



Die stark exotherm verlaufende Solvolyse der NMR-Probe mit CD₃OD deutet ebenfalls auf freies Isothiocyanat hin, das jedoch selbst im Vakuum bei ca. 13 Pa (0.1 Torr) nicht entfernt werden kann. Es bleibt immer pro Mol Diazaboracyclohexan ein Mol C₆H₅NCS erhalten, wie aus den Integrationen in Fig. 1 her-

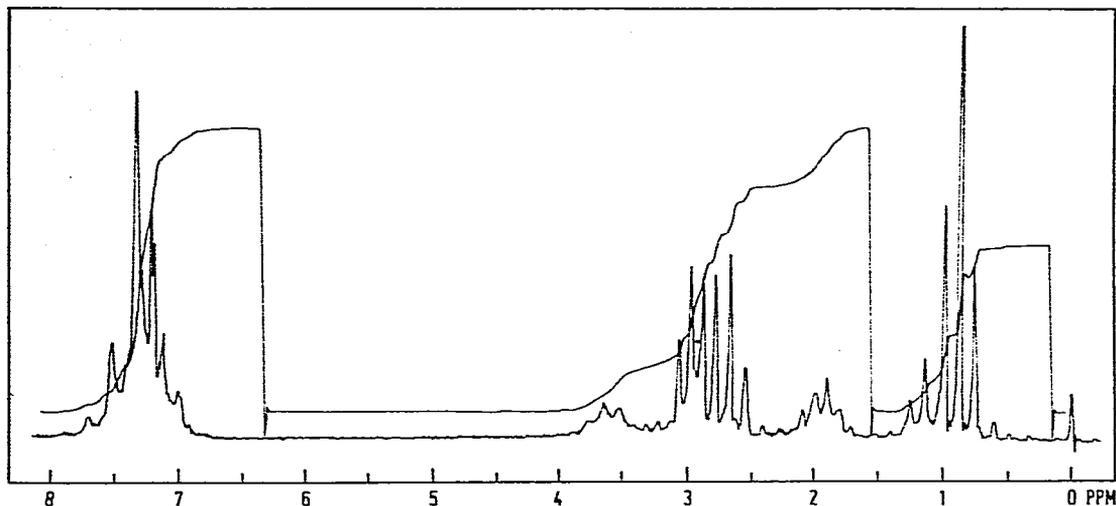


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3 des glasartigen Materials aus der Reaktion 2; Reaktionsdauer 54 h.

vorgeht. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Methanolyseproduktes (Fig. 2) deutet auf ein Gemisch aus freiem Amin (N,N' -Diäthyl-1,3-diamino-propan) und Thioharnstoff (N -(3-Äthylaminopropyl)- N' -phenyl-thioharnstoff) hin.

1-Methyl-2-phenyl-1,3,2-diazaborna-cyclohexan (IV) und Phenylisocyanat

Nach den Ergebnissen der vorher beschriebenen Umsetzungen wurden die Isomeren Va und Vb erwartet (Gl. 3).

Jedoch selbst bei einem Molverhältnis der Ausgangsverbindungen von nur 1 : 1 und Umsetzungen in verdünnten Lösungen (Benzol und CCl_4 als Lösungsmittel)

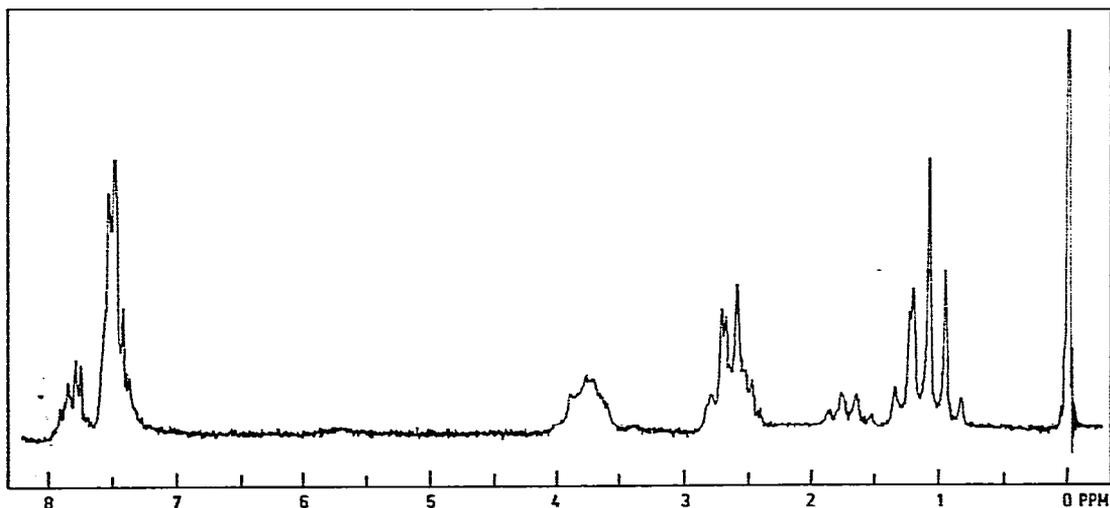
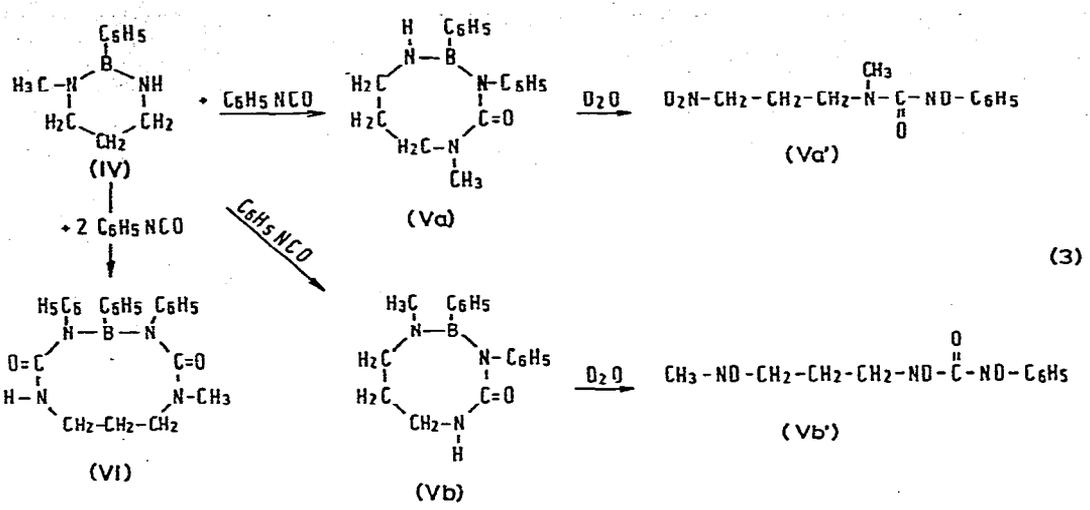


Fig. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ des glasartigen Materials aus Reaktion 2.



konnte massenspektroskopisch nachgewiesen werden, dass sich bei Raumtemperatur noch das 2 : 1-Produkt VI gebildet hatte. Es wurde eine Peakgruppe gefunden, deren intensivstes Signal durch Abspaltung eines Protons aus dem Molekilion von VI entsteht (m/e 411), wie sich aus einem Vergleich der gemessenen und berechneten Isotopenverteilungen ergibt. Das Molekilion M^+ des 2 : 1-Produktes selbst (m/e 412) kann wegen mangelnder Intensität in der Peakgruppe um m/e 411 nicht nachgewiesen werden. Das Molekilion M^+ des 1 : 1-Produktes bei m/e 293 ist etwa dreimal intensiver als das Ion $(M - H)^+$ des 2 : 1-Produktes.

Im 1H -NMR-Spektrum (Fig. 3) weist ein scharfes Singulett bei δ 2.68 ppm auf die Methylprotonen einer B-N-CH₃-Gruppe hin. Unerklärlich ist aber ein Signal bei 2.52 ppm. Deswegen kann der Schluss auf ein bevorzugtes Entstehen des Isomeren Vb vorerst nur bedingt erfolgen.

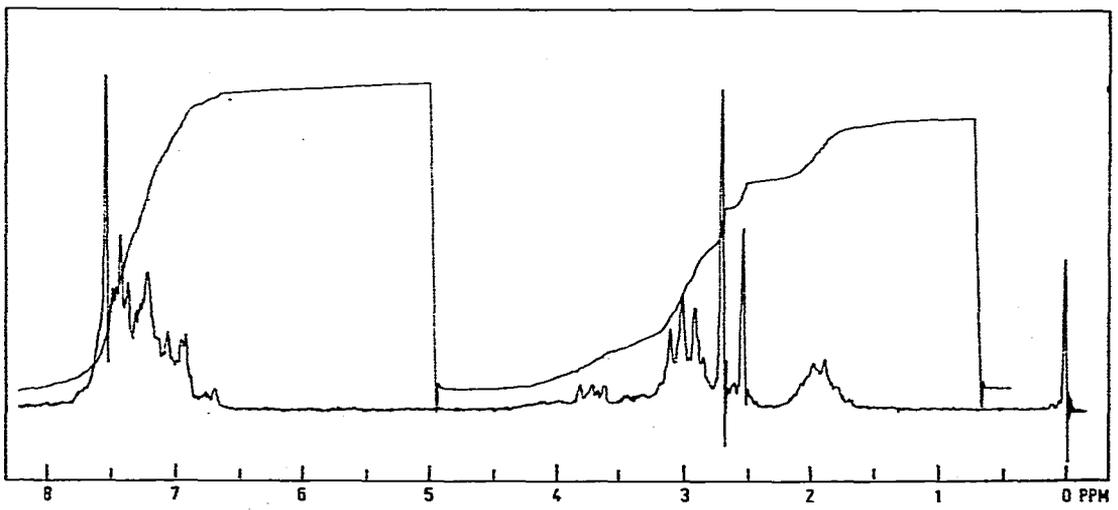


Fig. 3. 1H -NMR-Spektrum in $CDCl_3$ des Aminoborierungssubstanz V.

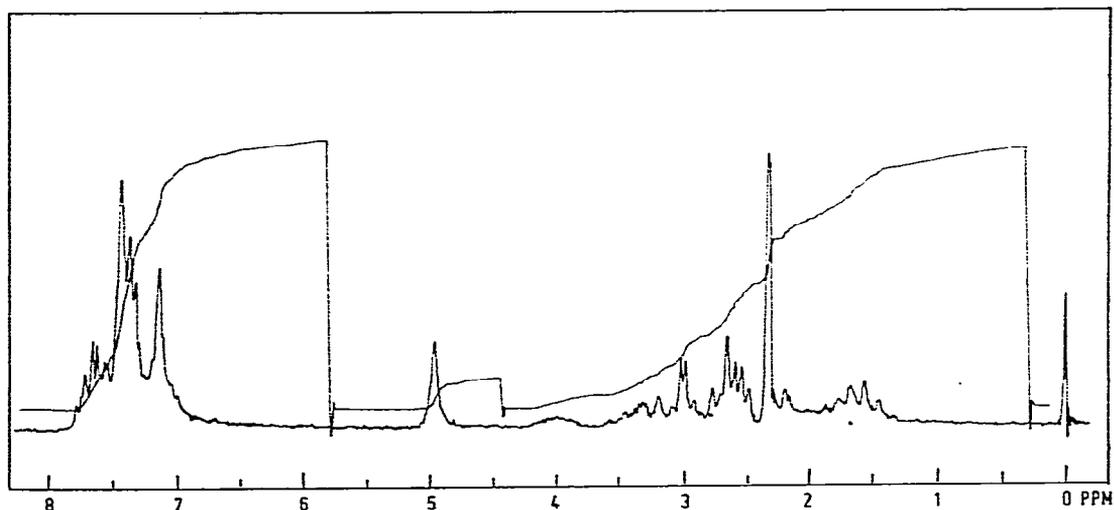


Fig. 4. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ des Solvolyseproduktes von V.

Im Spektrum des Solvolyseproduktes (Fig. 4) dieser Reaktion 3 überwiegen die für den Harnstoff Vb' aus den Spektren anderer Harnstoffe gefolgerten Signale (Mittelwerte nach [6] in Klammern): Singulett bei 2.33 ppm (N-CH_3 bei δ 2.38 ppm), Triplett bei 3.2 ppm ($\text{CH}_2\text{-ND-CO}$ bei 3.16 ppm), Triplett bei 2.62 ppm ($\text{CH}_2\text{-ND-R}$ bei 2.55 ppm) und ein Multiplett um 1.7 ppm (mittlere CH_2 Quintett bei 1.55 ppm). Es sind aber auch die für Va' charakteristischen Signale vorhanden: Singulett bei 3.00 ppm (N-CH_3 bei 2.97 ppm), Triplett bei 2.7 ppm ($\text{CH}_2\text{-ND}_2$ bei 2.70 ppm), Triplett bei 3.4 ppm ($\text{CH}_2\text{-NR-CO}$ bei 3.43 ppm) und das Multiplett um 1.7 ppm (mittlere CH_2 Quintett bei 1.55 ppm). Die letzteren Signale sind von geringerer Intensität, was auf eine grössere Reaktivität der B-NH-Bindung gegenüber der B-NCH₃-Bindung hindeutet.

Das IR-Spektrum des Aminoborierungsproduktes lässt den gleichen Schluss zu. Für eine B-NH-Gruppe der Struktur Va ist eine NH-Valenzschwingung bei etwa 3400 cm^{-1} und für eine $\text{CH}_2\text{-NH-CO}$ -Gruppe der Struktur Vb eine solche bei 3290 cm^{-1} zu erwarten [4]. Beobachtet wurden eine NH-Valenzschwingung bei 3270 und eine weitere bei 3200 cm^{-1} , von denen die höherfrequente zwanglos der $\text{CH}_2\text{-NH-CO}$ -Gruppe zugeordnet werden kann. Die Schwingung bei 3200 cm^{-1} ist vermutlich auf assoziierte NH-Gruppen zurückzuführen. Eine Reaktion der NH-Bindung des Diazaboracyclohexans IV mit Phenylisocyanat kann auch in diesem Fall wieder ausgeschlossen werden (vgl. [7]), da dann eine NH-Valenzschwingung bei $3350 \pm 20\text{ cm}^{-1}$ auftreten müsste, weil bei einem Einschub in die NH-Bindung die $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-CO}$ -Gruppe gebildet würde [4].

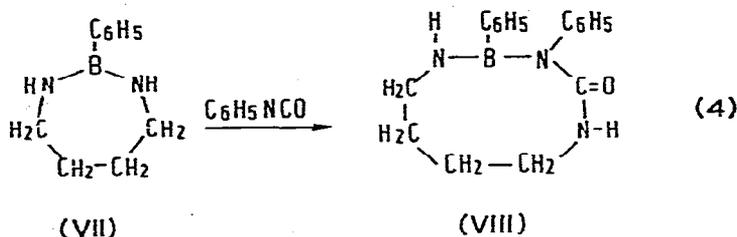
Führt man die Aminoborierung im Molverhältnis 1 : 2 durch (Reaktionen in CCl_4 bzw. C_6H_6), so erhält man ebenfalls Produkte, deren Massenspektren sowohl Moleküllionen der Triazaboracyclooctane als auch des Tetraazaboracyclodecans enthalten. Die Intensitäten der Ionen bei m/e 411 und m/e 293 haben sich etwas in Richtung auf den doppelten Einschub verschoben. Die Integration der Protonenresonanzsignale dieser beiden Substanzen liefert ungefähr das für ein Tetraazaboracyclodecan zu erwartende Phenyl- zu Alkylprotonenverhältnis (berechnet

1,5; gefunden 1.7 bzw. 1.6). Die Solvolyse mit CD_3OD lässt keine weitere Unterscheidung zu. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheinen jetzt zwei Singulets bei δ 2.32 ppm und 3.03 ppm. Ersteres ist wohl auf die N-CH_3 -Gruppe im Harnstoff Vb' zurückzuführen. Das zweite stammt von einer N-CH_3 -Gruppe, die mitten im Harnstoff steht. Eine solche Gruppe ist sowohl in Va' als auch in dem aus VI entstehenden Di(harnstoff) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-ND-C(O)-ND-(CH}_2\text{)}_3\text{-N(CH}_3\text{)-C(O)-ND-C}_6\text{H}_5$ enthalten. Für die Vollständigkeit der Umsetzung spricht allerdings die Nichtexistenz der intensiven N=C=O -Valenzschwingung der Isocyanate im IR-Spektrum.

Nach diesen Ergebnissen ist zunächst eine bevorzugte Reaktion der B-N-Bindung der B-NH-Gruppe gegenüber der B-N-Bindung der B-NCH₃-Gruppe im 1-Methyl-2-phenyl-1,3,2-diazabora-cyclohexan IV mit Phenylisocyanat anzunehmen. Bei äquimolekularen Mengen der Reaktanden entsteht so mehr von dem Triazaboracyclooctan Vb als von Va. Die weiterführende Reaktion zum Cyclodecan ist bereits vorhanden. Die Erhöhung der Ausgangskonzentration an Isocyanat bewirkt eine deutliche Verschiebung des Gleichgewichtes (Gl. 3) zugunsten des 1-Methyl-3,4,5-triphenyl-1,3,5,7-tetraaza-4-bora-cyclodecan-2,6-dions (VI).

2-Phenyl-1,3,2-diazabora-cycloheptan (VII) und Phenylisocyanat

Abgesehen von Verunreinigungen durch Triphenylboroxin (m/e 312) entspricht die höchste spektroskopisch registrierte Masse dem Molekülpeak M^+ des 1 : 1-Produktes VIII mit m/e 293. Der Molekülpeak des 2 : 1-Produktes konnte nicht nachgewiesen werden, d.h. 2-Phenyl-1,3,2-diazabora-cycloheptan (VII) reagiert mit Phenylisocyanat unter den angegebenen Reaktionsbedingungen nur zum 2,3-Diphenyl-1,3,5-triaza-2-bora-cyclononan-4-on (VIII) (Gl. 4).



Die Formulierung des Aminoborierungsproduktes als neungliedrigen B-N-C-Heterocyclus VIII belegen auch die beobachteten NH-Valenzschwingungen bei 3380(sh), 3300 und 3260(sh) cm^{-1} , die der NH-Bindung in der B-NH- und in der $\text{CH}_2\text{-NH-CO}$ -Gruppe zuzuordnen sind [4]. Wie die Absorption bei 2250 cm^{-1} zeigt, ist nicht alles Phenylisocyanat umgesetzt worden.

Eine $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung in CDCl_3 oder $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ (MERCK Uvasol) war wegen der ausgeprägten Hydrolyseneigung von VIII bisher nicht möglich.

2-Phenyl-1,3,2-diazabora-cyclopentan (IX) und Phenylisocyanat

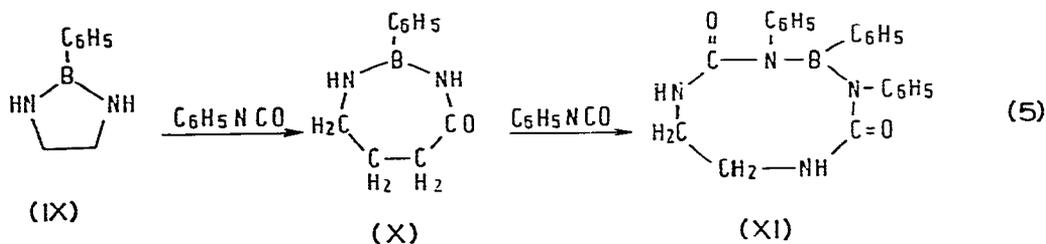
Die massenspektroskopische Untersuchung dieses Aminoborierungsproduktes zeigt, dass abgesehen von Verunreinigungen durch Triphenylboroxin (m/e 312) sowohl das 1 : 1-Produkt X als auch das 2 : 1-Produkt XI entstanden sein muss, da beide Molekülonen beobachtet werden.

Im IR-Spektrum ist nur eine breite NH-Valenzschwingung bei 3310 cm^{-1} mit einer sehr schwachen Schulter bei ca. 3400 cm^{-1} vorhanden. Die Absorption bei

3310 cm^{-1} entspricht den für ein 2 : 1-Produkt geforderten $\text{CH}_2\text{—NH—CO}$ -Gruppen; diejenige bei 3400 cm^{-1} wird auf die NH-Valenzschwingung einer B—NH-Gruppe des 1 : 1-Produktes zurückzuführen sein [4]. Die geringe Intensität dieser Bande legt die Vermutung nahe, dass das Aminoborierungsprodukt nur wenig Triazaboracycloheptan X neben dem Hauptprodukt Tetraazaboracyclonon XI enthält.

Diese Annahme wird durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigt. Zwei breite Signalgruppen bei δ 6.1—8.3 bzw. 2.7—3.5 ppm werden registriert, die den Phenyl- und NH-Protonen bzw. den CH_2 -Protonen zuzuordnen sind. Das Flächenverhältnis von Phenyl- plus NH-Protonen zu Alkylprotonen ist 16.4 : 4.0 und liegt damit etwas unter dem für ein 2 : 1-Produkt berechneten Verhältnis 17 : 4. Bei der Methanolyse des Tetraazaboracyclononans XI entsteht das *N,N'*-Bis(phenylcarbamoyl)äthandiyl-diamin (XXIII) der Tabelle 4, dessen CH_2 -Protonen ein Resonanzsignal bei δ 3.2 ppm (Singulett) ergeben sollten, während für das Solvolyseprodukt $\text{HDN—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH—CO—NDC}_6\text{H}_5$ des Triazaboracycloheptans X zwei unterschiedliche Resonanzsignale zu erwarten sind. Eine sollte aminähnlich ($\delta(\text{CH}_2)$ 2.7 ppm, t) und die andere harnstoffgebunden ($\delta(\text{CH}_2)$ 3.2 ppm, t) sein [6]. Das stärkste Signal im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Solvolyseproduktes der Reaktion 5 ist neben dem Phenyl-Multipllett ein Singulett bei δ 3.3 ppm, das der $\text{CH}_2\text{—NH—CO}$ -Gruppe entspricht. Eine solche Gruppe besitzen beide möglichen Hydrolyseprodukte. Auf die Existenz des Hydrolysats von X weist ein schwaches Triplett bei δ 2.83 ppm ($\text{CH}_2\text{—NHD}$ -Gruppe) hin.

Die Aminoborierung von Phenylisocyanat mit 2-Phenyl-1,3,2-diazaboracyclopentan ergibt also entsprechend der Beschreibung von Cragg et al. [1] das 3,4,5-Triphenyl-1,3,5,7-tetraaza-4-bora-cyclononan-2,6-dion (XI). Neben diesem Hauptprodukt enthält das Reaktionsgemisch jedoch auch noch das 2,3-Diphenyl-1,3,5-triaza-2-bora-cycloheptan-4-on (X). Daher ist zu vermuten, dass diese Aminoborierung in zwei Schritten gemäss Gl. 5 abläuft:



1,5,7-Triaza-6-bora-bicyclo[4,4,0]decan (XII) und Phenylisocyanat bzw. -isothiocyanat

Diese Aminoborierung wurde bereits von Fritz et al. [2] beschrieben. Aus Vergleichsgründen führten wir die Reaktion ebenfalls durch und konnten die IR-spektroskopischen Angaben von [2] bestätigen [4]. Die $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchung liefert nun den endgültigen Beweis für die vorgeschlagenen [2] Molekülstrukturen, denn die Solvolyse mit CD_3OD ergab die gemäss den Gl. 6a—6c zu erwartenden Harnstoff- bzw. Thioharnstoffderivate XII', XIII' und XIV'.

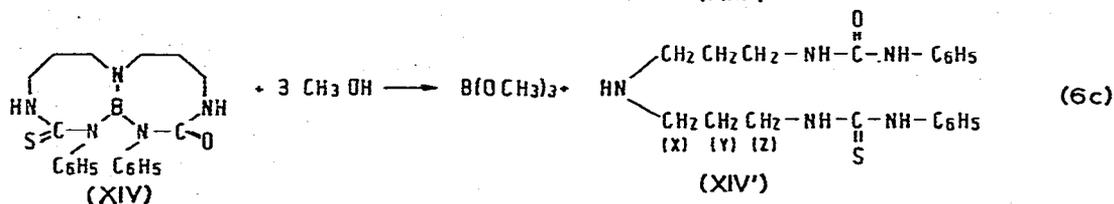
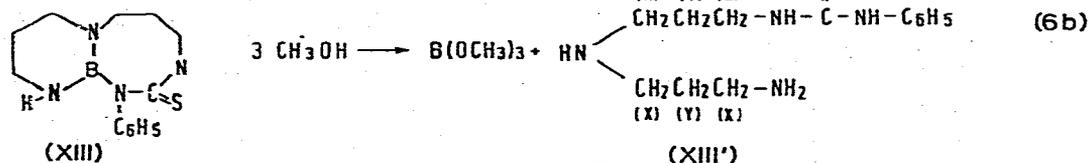
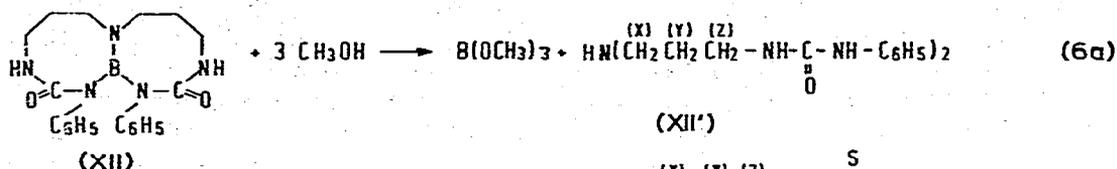
Die in der Tabelle 1 angegebenen chemischen Verschiebungen der Methylengruppen x, y und z dieser Solvolyseprodukte stimmen mit denen der entsprechen-

TABELLE 1

¹H-NMR-SPEKTREN DER SOLVOLYSEPRODUKTE VON XII, XIII, XIV

Verbindung	Chemische Verschiebung in δ , ppm			
	x	y	z	
			X = O	X = S
XII'	2.57 t	1.58 qi	3.13 qa	
XIII'	2.8 m	1.83 qi		3.72 t
XIV'	2.78 m	1.53 m	3.20 m	3.70 m

den Methylengruppen anderer Harnstoff- und Thioharnstoffderivate [4,6] gut überein.



Massenspektroskopische Untersuchungen

1,3,2-Diazabora-cycloalkane und Harnstoffe

Das von [10] beschriebene Verhalten der normalgrossen Heterocyclen wird bestätigt. Zusätzlich lässt sich durch den Vergleich der berechneten und gefundenen Isotopenverteilungen die Bildung eines $(M - 1)^+$ -Ions belegen (Tabellen 2 und 3).

Die relativen Intensitäten der Molekülpeaks der Harnstoffderivate sind viel kleiner als die der 2-Phenyl-1,3,2-diazabora-cycloalkane (vgl. Tab. 4). Alle Di(harnstoffe) und Di(thioharnstoffe) (Nr. XXIII–XXVIII, XXXI, XXXII) sind ausserdem viel weniger flüchtig als die Borheterocyclen, wie aus den Messtemperaturen zu ersehen ist.

Für Harnstoffe und Thioharnstoffe werden folgende Zerfallsprozesse vorgeschlagen [11,12], wobei phenylsubstituierte Harnstoffe ($R^1 = \text{C}_6\text{H}_5$) bevorzugt nach Gl. 7c oder 7d fragmentieren.

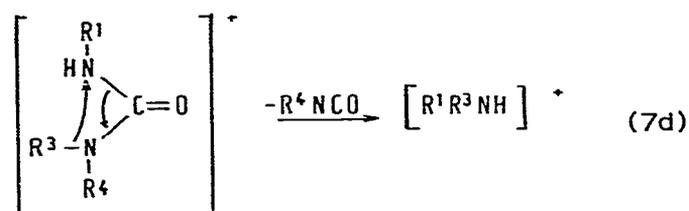
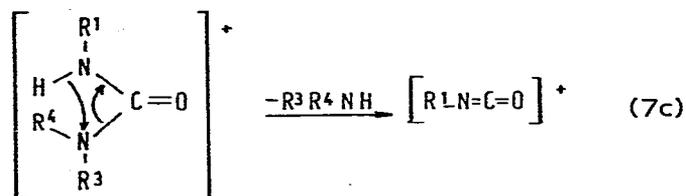


TABELLE 2

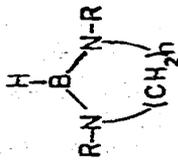
ISOTOPENVERTEILUNGEN DER MOLEKÜLIONEN DER 1,3,2-DIAZABORA-CYCLOALKANE

Nr. ^a	m/e	Intensität (%)		Nr.	m/e	Intensität (%)	
		Ber.	Gef.			Ber.	Gef.
XV	170		7	XVIII	214		6
	171		36		215	22.2	37
	172		62		216	100.0	100
	173	22.4	100		217	15.3	16
	174	100.0	97		218	1.1	
	175	12.0	41				
	176	0.7	5		XIX	171	
XVI	157		3	172			10
	158		21	173		22.4	58
	159	22.5	100	174		100.0	100
	160	100.0	74	175		12.0	11
	161	10.9	7	176	0.7		
	162	0.5					
XVII	170		1				
	171		3				
	172		23				
	173	22.4	100				
	174	100.0	78				
	175	12.0	9				
	176	0.7	0.5				

^a Zur Reihenfolge vgl. Tab. 2 in [6].

TABELLE 3

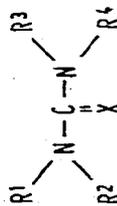
MASSENSPEKTREN DER 2-PHENYL-1,3,2-DIAZABORA-CYCLOALKANE



Nr.	n	R ¹	R ²	M _r	Basis- peak	Relative Intensitäten (%)				Lit.
						M ⁺	(M - C ₆ H ₅) ⁺	(BC ₆ H ₆) ⁺	(BC ₆ H ₄) ⁺	
XV	2	CH ₃	CH ₃	174	M - H	97	3	52	39	13-16
XVI	3	H	H	160	M - H	74	10	14	8	15,16
XVII	3	CH ₃	H	174	M - H	78	5	12	7	
XVIII	3	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	216	M - CH ₃	23	0	60	17	
XIX	4	H	H	174	M - CH ₂ NH	39	13	22	8	

TABELLE 4

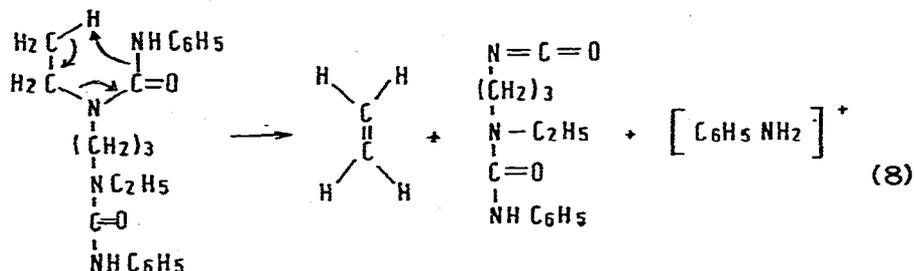
MASSENSPEKTREN DER HARNSTOFFE UND THIOHARNSTOFFE



Nr.	Verbindung				M_r	Basis	Relative Intensität (%)		Mess-temper. (°C)
	R^1	R^2	X	R^3			R^4	M^+	
XX	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	H	O	CH_3	CH_3	72	0	0	18
XXI	C_6H_5	H	O	CH_3	CH_3	72	16	4	18
					(164)	(93)	(8)	(100) ^d	
XXII	C_6H_5	H	O	H	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	93	14	1	80
XXIII	C_6H_5	H	O	H	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_5$	93	5	63	120
XXIV	C_6H_5	H	O	CH_3	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}-\text{C}(\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_5$	119	3	100	150
					CH_3				
XXV	C_6H_5	H	O	H	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_5$	93	12	76	100
XXVI	C_6H_5	H	O	CH_3	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_5$	93	0.3	55	156
XXVII	C_6H_5	H	O	C_2H_5	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}-\text{C}(\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_5$	119	3	100	42
					C_2H_5				
XXVIII	C_6H_5	H	O	H	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_5$	93	3	28	200
XXIX	C_6H_5	H	S	CH_3	CH_3	77	71	89	100
XXX	C_6H_5	H	S	H	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	93	39	3.5	18
XXXI	C_6H_5	H	S	H	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{S})\text{NHC}_6\text{H}_5$	58	3.5	86	180
XXXII	C_6H_5	H	S	H	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{S})\text{NHC}_6\text{H}_5$	135	0.1	100	170

^a Werte nach [11]. ^b $(\text{CH}_3)_2\text{NCS}^+$ m/e 88 mit 73%; $(M - \text{HS})^+$ mit 13%. ^c $(M - \text{HS})^+$ mit 7%. ^d $(M - \text{HS})^+$ mit 1%. ^e $(M - \text{HS})^+$ mit 0.03%.

Auch das Verhalten der Harnstoffe XXIII–XXVIII entspricht diesen Zerfallsprozessen. Der Basispeak entspricht entweder einem durch Protonenverschiebung gemäss Gl. 7c entstehendem Ion $(C_6H_5N=C=O)^+$ oder einem gemäss Gl. 7d entstehendem Ion $(C_6H_5NH_2)^+$. Das besonders stabile Anilinkation $(C_6H_5NH_2)^+$ bildet sich bevorzugt durch 1,3-Protonenverschiebung bei Harnstoffen, die eine $NH-CX-NH-C_6H_5$ -Gruppe besitzen [11]. Doch auch im Massenspektrum der Verbindung XXVII wird ein Anilinkation mit einer relativen Intensität von 42% beobachtet. Wegen der Äthylsubstitution kann hier keine Protonenverschiebung von einem N-Atom zum anderen, wohl aber eine der McLafferty-Umlagerung analoge Protonenübertragung erfolgen (Gl. 8).



Im Gegensatz dazu bilden die *N,N*-dimethyl-substituierten Harnstoffe XX und XXI bevorzugt Bruchstücke der Zusammensetzung $((\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{C}=\text{O})^+$ mit *m/e* 72 analog Gl. 7a aus. Für den *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenyl-harnstoff (XXV) wurde zu dem noch der Zerfall gemäss Gl. 7d beobachtet [11].

Keiner der untersuchten Harnstoffe spaltet unter den angegebenen Bedingungen OH oder H_2O ab, wohingegen die HS- oder H_2S -Abspaltung in Thioharnstoffen [12] recht häufig ist (vgl. Tab. 3, Fussnoten *b* bis *e*). Da bei zu hohen Mess-temperaturen ein Zerfall der Thioharnstoffe in die Ausgangskomponenten erfolgen kann [12] bevor die Substanz in genügendem Masse verdampft ist, sind die Molekülpeaks der Thioharnstoffe XXXI und XXXII sehr klein. Bis auf diese beiden Unterschiede ist das massenspektroskopische Verhalten von Harnstoffen und Thioharnstoffen sehr ähnlich.

Durch Aminoborierung gebildete mittelgrosse Borheterocyklen

Ein Molekülion des 1,5-Diäthyl-2,3-diphenyl-1,3,5-triaza-2-bora-cyclooctan-4-ons [7] konnte massenspektroskopisch nicht beobachtet werden, da vermutlich im Massenspektrometer sofort Phenylisocyanat aus dem Cyclooctan abgespalten wird. So ergibt sich ein Spektrum, das zu einem Gemisch von 1,3-Diäthyl-2-phenyl-1,3,2-diazabora-cyclohexan mit Phenylisocyanat zu gehören scheint. Ein analoger Einfluss von *N*-Alkyl-Substituenten auf das massenspektroskopische Verhalten von Aminoborierungsprodukten wurde in Paralleluntersuchungen auch bei den Umsetzungen von Dimethylamino-dimethylboran bzw. 1,3-Dimethyl-2-phenyl-1,3,2-diazabora-cyclopentan mit Phenylisocyanat festgestellt. Die dabei erhaltenen Aminoborierungsprodukte zerfallen schon bei 18°C im Massenspektrometer in ihre Ausgangsstoffe [17].

Die relativen Intensitäten der Molekülionen der übrigen 1 : 1-Aminoborierungsprodukte sind dagegen recht hoch (11–56%), diejenigen der 2 : 1-Produkte deutlich geringer (1–6%). Bei den zur Verdampfung der 2 : 1-Produkte notwendigen

TABELLE 5

ISOTOPENVERTEILUNG DER MOLEKÜLIONEN DER AMINOBORIERUNGSPRODUKTE

Nr.	<i>m/e</i>	Relative Intensität (%)		Nr.	<i>m/e</i>	Relative Intensität (%)	
		Ber.	Gef.			Ber.	Gef.
XI	383	21.7	25.9	V	291		2.8
	284	100.0	100.0		292		28.8
	385	25.8	22.0		293	100.0	100.0
	386	3.6	4.7		294	20.0	19.5
			295		2.1	2.5	
Ia	277		2.1	VI	410		23.0
	278	22.0	27.8		411	21.6	100.0
	279	100.0	100.0		412	100.0	27.0
	280	18.9	18.2		413	28.0	4.0
	281	1.9	2.0		414	4.2	
Ib	292		2.2	VII	291		5.0
	293		17.7		292	22.0	29.0
	294	22.0	72.9		293	100.0	100.0
	295	100.0	100.0		294	20.0	21.5
	296	20.6	20.4		295	2.1	4.0
	297	6.3	5.6	X	263		2.7
	298	1.0			264	22.1	25.9
			265		100.0	100.0	
				266	17.8	17.9	
				267	1.7	5.4	

Temperaturen ist offenbar die Abspaltung von C_6H_5NCX schon stark begünstigt (Rückreaktion). Weiterhin kann bei zu hohen Temperaturen auch eine pyrolytische Polymerisation einsetzen [17].

Aus einem Vergleich der gemessenen und berechneten Isotopenverteilungen (vgl. Tab. 5) folgt, dass die durch Aminoborierung gebildeten Borheterocyclen mittlerer Grösse unter den massenspektroskopischen Bedingungen ein Proton abspalten. Beim 2,3-Diphenyl-1,3,5-triaza-2-bora-cyclooctan-4-on (Ia) entsteht der Basispeak (*m/e* 187, B_1) durch Abspaltung eines Bruchstückes mit der Masse 92. Für diesen Zerfall wurde ein metastabiler Peak bei *m/e* 125.4 (berechnet 125.23) beobachtet. Der Masse 187 kann das Bruchstück $C_6H_5-B=NH-CH_2-CH_2-CH_2-N=C=O$ zugeordnet werden. Die Eliminierung von C_6H_5NH (*m/e* 92) unter Ausbildung des geladenen Fragments $C_6H_5-B=NR-(CH_2)_n-N=C=O$ erfolgt auch bei anderen Aminoborierungsprodukten von C_6H_5NCO (vgl. Tab. 6, Spalte $(M - C_6H_5NH)^+$). Selbst für die 2 : 1-Produkte VI und XII werden solche Fragmente mit immerhin 2% bzw. 14% relativer Intensität gebildet. Bei den Aminoborierungsprodukten von C_6H_5NCS Ib und XIII ist dieser Zerfall ebenso von untergeordneter Bedeutung wie bei den Harnstoffen und Thioharnstoffen der Tabelle 3. Die für Thioharnstoffe typische HS-Abspaltung kann auch im Massenspektrum des Triazaboracyclooctan-4-thions (Ib) nachgewiesen werden (*m/e* 262; 4%).

Die Basispeaks der Heterocyclen Ib und Va entsprechen Bruchstückchen mit

TABELLE 6

MASSENSPEKTREN DER DURCH AMINOBORIERUNG HERGESTELLTEN BORHETEROCYCLEN

Nr.	M_r	Basis- peak	Relative Intensitäten (%)				Mess- temp. (°C)		
			M^+	$(M-H-C_6H_5NCO)^+$	(C_6H_5NCOX)	$(C_6H_5NH_2)^+$ m/e 93		$(C_6H_5B)^+$ m/e 89	$(M-C_6H_5NH)^+$
Ia	279	187	56	95	6	14	8	100	75
Ib	295	159	54	100	2	1	8	1	18
V	293	173	11	100	46	19	12	51	18
VI	412	173	4 ^a	100	46	19	12	2	18
VIII	293	93	13	97	66	100	19	87	150
X	265	105	51	26	93	42	17		120
XI	384	119	5						200
XII	377	119	1	19 (42) ^c	100	32	0	14	140
XIII	274	93	4	37	80	100	0	0	

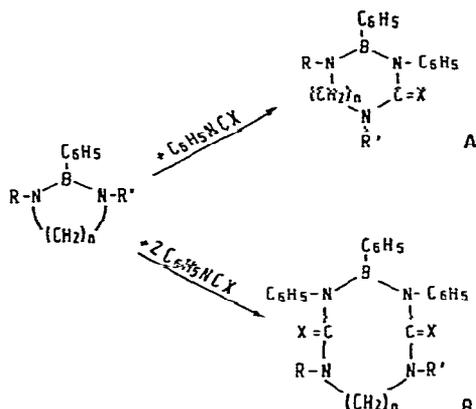
^a Die Angabe bezieht sich auf $(M-H)^+$. ^b Der stärkste Peak entspricht m/e 312, Triphenylboroxin; das Massenspektrum wurde durch Subtraktion der Fragmente des Triphenylboroxins korrigiert. ^c $(M-H-C_6H_5NCO)^+$: 19%; $(M-H-2C_6H_5NCO)^+$: 42%.

m/e 159 bzw. m/e 173, die durch Abspaltung von $\{H + C_6H_5NCO\}$ aus dem Molekülion entstehen. Entsprechende Fragmente sind auch bei den übrigen Borheterocyclen dieser Art sehr häufig (26–97% in Tab. 6). Umlagerungen zu Boratropyliumionen $(C_6H_5B)^+$ sind wohl wie bei den normalgrossen 2-Phenyl-1,3,2-diazabora-cycloalkanen für die Aminoborierungsprodukte typisch, weil sie die B–C₆H₅-Gruppe enthalten; Boreniumionen $(M - C_6H_6)^+$ werden dagegen nur im untergeordneten Masse gebildet.

Das weitere Zerfallsmuster der hier beschriebenen mittleren Borheterocyclen entspricht weitgehend dem der zugrunde liegenden 1,3,2-Diazabora-cycloalkane normaler Ringgrösse.

Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Nach den vorliegenden Ergebnissen [2–7] reagiert das Doppelbindungssystem $N=C=X$ der Phenylisocyanate mit einer oder auch mit beiden B–N-Bindungen der 2-Phenyl-1,3,2-diazabora-cycloalkane normaler Grösse zu Borheterocyclen mittlerer Ringgrösse der allgemeinen Strukturformeln A oder B.



Das Molverhältnis der Reaktion ist hierbei sowohl vom verwendeten Diazaboracycloalkan als auch vom ungesättigten System $N=C=X$ abhängig. Die gebildeten Tri-, Tetra- und Pentaazaboracycloalkane sind farblose, glasartige, röntgenamorphe Feststoffe. Leichte Verunreinigungen erzeugen Gelbfärbungen. Sie lassen sich nicht unzersetzt destillieren oder sublimieren und lösen sich in $CHCl_3$, C_6H_6 oder $(CH_3)_2SO$. Von protischen Lösungsmitteln werden sie sehr leicht zu den entsprechenden Phenylboranen und Harnstoff- bzw. Thioharnstoffderivaten zersetzt. Ihre Darstellung gelingt deswegen nur bei sorgfältigem Ausschluss von Feuchtigkeitsspuren. Diese extreme Hydrolyse neigung ist auch dafür verantwortlich, dass die ersten mittleren N–B–N-Heterocyclen als kristallin beschrieben wurden [1].

Durch Einschub gewonnene B–N–C-Heterocyclen, die eine oder zwei NH-Gruppen enthalten (R und/oder $R' = H$), sind im festen Zustand und auch in Lösung über amidartige Wasserstoffbrücken assoziiert. Dies führt zu einer Überlagerung von vielen Protonensignalen der Methylengruppen des Ringes, so dass eine eindeutige Zuordnung erheblich erschwert ist. Im Gegensatz dazu kann das ¹H-NMR-Spektrum vollständig zugeordnet werden, wenn $R = R = C_2H_5$ ist.

Die Alkylsubstitution an den Stickstoffatomen begünstigt ferner die Spaltung in die Ausgangskomponenten, was sich massenspektroskopisch nachteilig bemerkbar macht. Beim Erhitzen über die Schmelztemperatur hinaus werden die B-N-C-Heterocyclen mittlerer Grösse irreversibel zu polymeren Produkten zerlegt [17].

Experimentelles

Die IR-Spektren wurden mit dem Gitterspektrographen Leitz G III, die Massenspektren am Atlas MAT CH 4 oder am Varian MAT 711 mit 70 eV und die ¹H-NMR-Spektren am Varian A 60 bei 37°C gegen TMS intern aufgenommen (δ -Skala). Zur Darstellung der mittleren Borheterocyclen vgl. [4] und [7]. Elementaranalysen für den Neunring VIII und die Bicyclen XII, XIII und XIV:

VIII: Gef.: C, 68.5; H, 6.4; N, 12.3. C₁₇H₂₀N₃OB = 1 : 1-Einschub ber.: C, 69.6; H, 6.8; N, 14.3. C₂₄H₂₅N₄O₂B = 1 : 2-Einschub ber.: C, 69.9; H, 6.1; N, 13.6%.
 XII: Gef.: C, 63.2; H, 6.8; N, 18.0. C₂OH₂BN₅O₂ ber.: C, 63.7; H, 6.4; N, 18.6%.
 XIII: Gef.: C, 59.5; H, 6.1; N, 19.5. C₁₃H₁₉BN₄S ber.: C, 59.9; H, 7.0; N, 20.4%.
 XIV: Gef.: C, 60.3; H, 7.3; N, 17.0. C₂OH₂BON₅S ber.: C, 61.1; H, 6.2; N, 17.8%.

Bei den anderen Reaktionen entstehen Gleichgewichtsgemische. Zur Untersuchung der bei der Solvolyse gebildeten Harnstoffderivate vgl. [6].

Dank

Für die grosszügige Unterstützung dieser Arbeit danken wir der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen.

Literatur

- 1 R.H. Cragg, M.F. Lappert und B.P. Tilley, *J. Chem. Soc.*, (1964) 2108.
- 2 P. Fritz, K. Niedenzu und J.W. Dawson, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 886.
- 3 U.W. Gerwarth und K.-D. Müller, *J. Organometal. Chem.*, 96 (1975) C 33.
- 4 K.-D. Müller und U.W. Gerwarth, *J. Organometal. Chem.*, 110 (1976) 15.
- 5 K.-D. Müller und U.W. Gerwarth, *Chem. Z.* 100 (1976) 498.
- 6 U.W. Gerwarth und K.-D. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 433 (1977) 261.
- 7 K.-D. Müller und U.W. Gerwarth, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 433 (1977) 268.
- 8 U.W. Gerwarth, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- 9 U.W. Gerwarth, *Makromol. Chem.*, im Druck.
- 10 R.H. Cragg und A.F. Weston, *J. Organometal. Chem.*, 67 (1974) 161.
- 11 M.A. Baldwyn, A.M. Kirzien-Konasiewicz, A.G. Loudon, A. Macoll und D. Smith, *J. Chem. Soc. B*, (1968) 134.
- 12 H. Budzikiewicz, C. Djrassi und D.H. Williams in *Mass Spectrometry of Organic Compounds*. Holden-Day, San Francisco, 1967, S. 504.
- 13 J.R. Jennings, J. Pattison und K. Wade, *J. Chem. Soc. A*, 1969, 565.
- 14 C. Cone, M.J.S. Dewar, R. Golden, M. Maseles und P. Rona, *Chem. Commun.*, (1971) 1522.
- 15 R.H. Crack und J.C. Lockhart, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31 (1969) 2282.
- 16 K. Niedenzu, H. Beyer und J.W. Dawson, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 738.
- 17 U.W. Gerwarth, unveröffentlichte Ergebnisse.