

R. Harry Cragg, Michael F. Lappert, Heinrich Nöth, Peter Schweizer und B. P. Tilley

Beiträge zur Chemie des Bors, XXXIX¹⁾

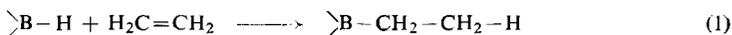
Die Aminoborierung von Kohlendioxid und Kohlenstoffdisulfid

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg und dem Department of Chemistry, University of Sussex, Brighton, England

(Eingegangen am 4. Februar 1967)

Die Aminoborierung von CO₂ und CS₂ nach $\text{>B-NR}_2 + \text{CX}_2 \rightarrow \text{>B-X-C(X)-NR}_2$ zu Carbamoyloxy- und Thiocarbamoylmercapto-boranen ist vor allem eine Funktion der Basizität des Aminoborans. Sterische Faktoren spielen bei der Aminoborierung von CS₂ eine größere Rolle als bei der von CO₂.

Die Addition von Borverbindungen BX₃ an polare und unpolare Doppelbindungen entwickelte sich rasch zu einer präparativ bedeutungsvollen Methode zur Gewinnung neuer und neuartiger Boranderivate. Bezüglich ihrer Anwendungsbreite steht an erster Stelle die Hydroborierung (1) der CC-Doppel- und -Dreifachbindung²⁾. Aber auch die Borhalogenide BCl₃ und BBr₃ reagieren gemäß Schema (1), z. B. unter *cis*-



Addition mit Acetylenen³⁾, was einen der Hydroborierung analogen Mechanismus dieser Reaktion nahelegt. Eine Alkoxy- oder Aminoborierung von Olefinen oder Acetylenen gelang bisher nicht. Hingegen erfolgt die 1,2-dipolare Addition von Aminoboranen⁴⁾, Borazolen^{4d,5)} oder BN-Gruppen enthaltenden Heterocyclen⁶⁾ mit RNCO, RNCS oder SO₂ glatt. Es resultieren Borylharnstoffe oder Borylthioharnstoffe. Amido-schwefel(IV)-säure-borylester (z. B. R₂B-O-SO-NR₂), die erwarteten Produkte der SO₂-Reaktion, sind instabil und zerfallen in die entsprechenden Boroxide und (R₂N)₂SO^{4c)}. Diese Aminoborierungen sind Spezialfälle der weitverbreiteten Aminometallierung^{6a)}, da sich Aminoverbindungen von As⁷⁾, Sn⁸⁾, Si⁹⁾, Al¹⁰⁾, Ti¹¹⁾ wie die Aminoborane verhalten.

1) XXXVIII. Mitteil.: H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 99, 2757 (1966); zugleich „Chloroboration and Allied Reactions of Unsaturated Compounds, VII“ (VI. Mitteil.: R. H. Cragg, M. F. Lappert und B. P. Tilley, J. chem. Soc. [London] (A), im Druck).

2) H. C. Brown, Hydroboration, W. A. Benjamin Inc., New York 1962.

3) M. F. Lappert und B. Prokai, J. Organometal. Chem. 1, 384 (1964).

4) 4a) R. H. Cragg, M. F. Lappert und B. P. Tilley, J. chem., Soc. [London] 1964, 2108;

4b) T. L. Heying und H. D. Smith, Advances Chem., Ser. 42, 201 (1963); 4c) H. Nöth und P. Schweizer, Chem. Ber. 97, 1464 (1964); 4d) R. H. Cragg und M. F. Lappert, Advances Chem., Ser. 42, 220 (1963).

5) J. L. Boone und G. W. Willcockson, Abstracts Pap., 142nd Meeting ACS, Gatlinbury, Nov. 1962.

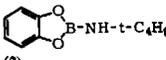
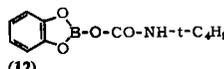
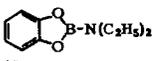
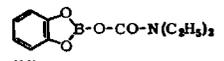
6) P. Fritz, K. Niedenzu und J. W. Dawson, Inorg. Chem. 4, 886 (1965).

In der vorliegenden Arbeit wird die Aminoborierung von CO_2 und CS_2 mitgeteilt. Die Einwirkung dieser Agenzien auf Borazole ist bereits beschrieben^{4a)}, und diese und die genannten Reaktionen sind Beispiele der sehr weitverbreiteten Einschleppungsreaktionen bei Organometallverbindungen¹²⁾.

Carbamoyloxyborane

Die Ergebnisse der Aminoborierung von CO_2 sind in Tab. 1 zusammengefaßt¹³⁾. Danach reagieren die Aminoborane **3**–**9** und **11** glatt zu den Carbamoyloxyboranen **12**–**19**. Das im Vergleich zu **9** sperrigere $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ (**10**) ist unter sonst gleichen Bedingungen gegenüber CO_2 inert. Dies ist um so überraschender, als CS_2 mit diesem Aminoboran glatt reagiert. $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{B}-\text{NH}_2$ (**1**) und $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (**2**), die am schwächsten basischen Glieder der angeführten Aminoborane, reagieren bei Raumtemperatur nicht, wohl aber **1** bei 80° . Reaktionsprodukt ist aber nicht das Carb-

Tab. 1. Aminoborierung von CO_2 : Reaktionsprodukte und Reaktionsbedingungen

Eingesetztes Boranderivat	Reaktionsbedingungen ^{a)}	Reaktionsprodukt	Ausb. [%]	Schmp.
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{B}-\text{NH}_2$ (1)	80° , Bzl. 4.5 Stdn.	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{B}-\text{O}-\text{B}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	65.5	Sdp. ₁ 76–80°
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (2)	100° , 64 Stdn.	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{B}-\text{O}-\text{B}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	Spuren	—
 (3)	20° , PÄ ^{b)} 8 Stdn.		67	98°
 (4)	20° , PÄ ^{b)} 4 Stdn.		89	92°
$\text{ClB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (5)	20° , 24 Stdn.	$\text{ClB}[\text{O}-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (14)	11	95°c)
$\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (6)	20° , 54 Stdn.	$\text{CH}_3\text{B}[\text{O}-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (15)	32	94°
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}-\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (7)	20° , 12 Stdn.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}-\text{B}[\text{O}-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (16)	92.5	106°
$\text{C}_6\text{H}_5\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (8)	20° , 10 Stdn.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{B}[\text{O}-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (17)	78	126°
$\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{NHC}_2\text{H}_5)_2$ (9)	20°b) , 4 Stdn.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{B}[\text{O}-\text{CO}-\text{NHC}_2\text{H}_5]_2$ (18)	74	134°
$\text{C}_6\text{H}_5\text{B}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ (10)	20° , 1 Stde.	d)	—	—
$\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ (11)	20° , 24 Stdn.	$\text{B}[\text{O}-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ (19)	61	$93-95^\circ$

a) Bzl. = Benzol, PÄ = Petroläther.

b) In Gegenwart von freiem Amin.

c) Starkes Sintern bei 59° .

d) Nur geringer Hinweis auf Addition von CO_2 .

6a) K. Jones und M. F. Lappert, Proc. chem. Soc. [London] 1962, 388.

7) H. J. Vetter und H. Nöth, Chem. Ber. 96, 1308 (1963); G. Oertel, H. Malz und H. Holt-schmidt, ebenda 97, 891 (1964).

8) T. A. George, K. Jones und M. F. Lappert, J. chem. Soc. [London] 1965, 157.

9) H. Breederveld, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 79, 1126 (1960); 81, 276 (1962).

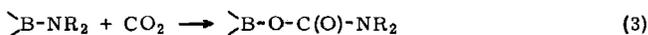
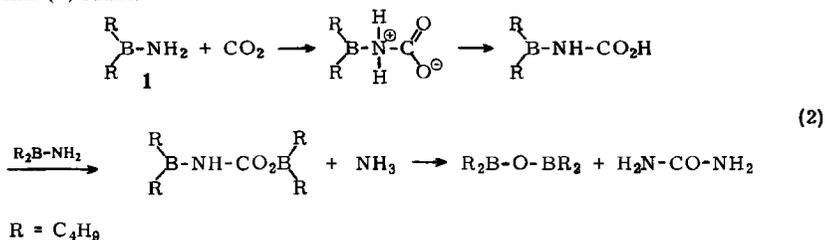
10) P. Konrad, unveröffentlicht.

11) M. F. Lappert, unveröffentlicht.

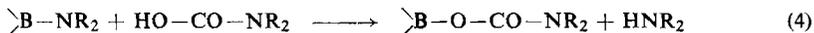
12) M. F. Lappert und B. Prokai, Advances Organometal. Chem. 5, 225 (1967).

13) Versuche zur Chloroborierung von CO_2 gemäß $\text{X}_2\text{BCl} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{X}_2\text{BOCOCl}$ mit BCl_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BCl}$ bei Normaldruck und Temperaturen bis 20° verliefen negativ.

amoyloxyboran, sondern dessen Zersetzungsprodukt Tetrabutyl-diboroxid. In dieser Hinsicht entsprechen sich die Umsetzungen von **1** mit CO_2 und SO_2 . Die größere Reaktionsbereitschaft von **1** im Vergleich zu **2** könnte durch Prototropie bedingt sein, die über *N*-Dibutylboryl-carbamidsäure zu den Reaktionsprodukten im Sinne des Schemas (2) führt.



Die Bildung der Carbamoyloxyborane nach (3) wird durch Amine katalysiert. Dies legt nahe, daß die Einschiebung von CO_2 in die B-N -Bindung des Aminoborans nach (3) langsamer verläuft als eine saure Spaltung dieser Bindung nach (4). Das dafür erforderliche Carbamidsäurederivat bildet sich bekanntlich leicht aus CO_2 und Amin.



Da bei Umsetzung nach (4) Amin in Freiheit gesetzt wird, greift es als CO_2 -Überträger in die Reaktion ein. Die nicht durch Aminzusatz geförderte Reaktion benötigt längere Reaktionszeiten oder höhere Temperaturen.

Thiocarbamoylmercaptoborane

In Tab. 2 sind die Ergebnisse einiger Aminoborierungen von CS_2 zusammengestellt. Von den untersuchten Aminoboranden reagierten nur **6**, **8**, **9** und **10**, nicht jedoch **2**, **3**, **4**, **5**, **7**, **11**, $\text{C}_4\text{H}_9\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{Cl}$ und $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ ¹⁴⁾. Danach ist CS_2 gegenüber Aminoboranden ungleich reaktionsträger als CO_2 , was insofern verständlich ist, als bei der Bildung der Carbamoyloxyborane die thermodynamisch bevorzugte B-O -Bindung an die Stelle der B-N -Bindung tritt, während die B-S -Bindung, die in den Thiocarbamoylmercaptoboranden vorliegt, energetisch ungünstiger als die B-N -Bindung sein dürfte, wie aus den thermodynamischen Bindungsenergien¹⁵⁾ (B-O -Bindung 120–130 kcal/Mol^{15,16)}, B-N -Bindung ~ 106 kcal/Mol^{15,17)}, B-S -Bindung 89.2 kcal/Mol¹⁸⁾) folgt.

Der Aufbau des resonanzfähigen Carbamoyloxysystems trägt zur weiteren Stabilisierung der Carbamoyloxyborane bei und ist im Fall der Thiocarbamoylmercaptoborane mitverantwortlich für deren Stabilität.

14) Ebensovienig war eine Chloroborierung von CS_2 mit BCl_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ oder $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BCl}$ möglich.

15) T. L. Cottrell, *The Strengths of Chemical Bonds*, Butterworths, London, S. 241 (2. Auflage, 1958).

16) H. A. Skinner und B. N. Smith, *J. chem. Soc. [London]* **1954**, 3930.

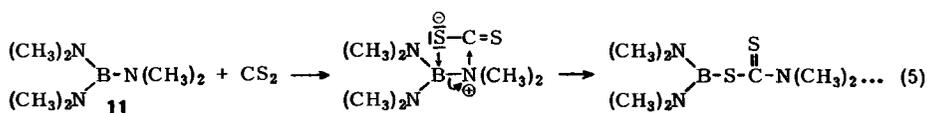
17) H. A. Skinner und B. N. Smith, *J. chem. Soc. [London]* **1953**, 4025; **1954**, 2324.

18) A. Finch, P. J. Gardner und E. Pearse, *Trans. Faraday Soc.* **62**, 1078 (1966).

Tab. 2. Aminoborierung von CS₂: Reaktionsprodukte und Reaktionsbedingungen

Eingesetztes Boranderivat	Reaktionsbedingungen	Reaktionsprodukt	Ausb. [%]	Schmp.
CH ₃ B[N(CH ₃) ₂] ₂ (6)	4 Wochen 25°	CH ₃ B[S—C(S)—N(CH ₃) ₂] ₂ (20)	5	92°
C ₆ H ₅ B[N(CH ₃) ₂] ₂ (8)	4 Wochen 25°	C ₆ H ₅ B[S—C(S)—N(CH ₃) ₂] ₂ (21)	83	112°
C ₆ H ₅ B[N(C ₂ H ₅) ₂] ₂ (10)		C ₆ H ₅ —B ^{N(C₂H₅)₂} S—C(S)—N(C ₂ H ₅) ₂ (22)	70	98—100°
C ₆ H ₅ B(NHC ₂ H ₅) ₂ (9)	3 Stdn. Rückfluß	C ₆ H ₅ —B ^{NHC₂H₅} S—C(S)—NHC ₂ H ₅ (23)	49	130—132°

Der hohe Doppelbindungsanteil der B—N-Bindung in Aminoboranen vom Typ R₂B—NR₂ und die dadurch bedingte geringe Basizität dieser Verbindungen vereiteln die CS₂-Addition in Übereinstimmung mit dem Verhalten gegenüber CO₂*). Analoges gilt für Cl₂BN(CH₃)₂, 3 und 4. Die Abschwächung der Reaktivität von Aminoboranen gegenüber CO₂ und CS₂ wird deutlich bei den Bis(amino)-boranen. Neben einer Reaktivitätszunahme in der Reihe 5, 7, 6, 8, welche die Basizitätszunahme widerspiegelt, spielen auch sterische Effekte eine Rolle, da die Äthylaminoborane 10 und 9 nur 1 Mol. CS₂ zu den Thiocarbamoylmercaptoboranen 22 und 23 anlagern. Das Ausbleiben der CS₂-Addition an 11 zu B[S—C(S)—N(CH₃)₂]₃ kann deshalb nur sterisch bedingt sein, da 11 alle untersuchten Aminoborane an Basizität übertrifft. Dies ist aufgrund der beträchtlichen Abschirmung des Boratoms durch die Dimethylaminogruppen verständlich, denn für die Bildung sowohl der Carbamoyloxy- als auch der Thiocarbamoylmercapto-borane ist ein Übergangszustand anzunehmen, in dem das Boratom vierbindig wird. Die dadurch bedingte Abstoßung der Dimethylaminogruppen in 11 erschwert die Addition nach (5).



Hingegen sollte die Einschlebung von CS₂ in die B—N-Bindung der relativ basischen Aminoborane 6, 8, 9 und 10 wegen sterischer Erleichterungen günstiger vonstatten gehen.

Eigenschaften

Die chemischen Eigenschaften der in Tab. 1 beschriebenen Carbamoyloxyborane haben wir noch nicht näher studiert. Die kristallinen Verbindungen lösen sich in aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie CH₂Cl₂, CHCl₃ und CCl₄. In Petroläther sind sie schwerlöslich. Sie sind alle sehr hydrolyseempfindlich, z. T. sogar hygroskopisch. Molekulargewichtsbestimmungen in Benzollösung sprechen gegen eine starke

*) *Anm. b. d. Korr.*: Überraschend ist, daß die CS₂-Einschiebung nicht durch Amine katalysiert wird.

Assoziation der untersuchten Carbamoyloxyborane. Thermisch sind die Verbindungen relativ stabil; 2stdg. Erhitzen von $B[O-CO-N(CH_3)_2]_3$ auf 100° läßt es im wesentlichen unverändert, jedoch liegen Anzeichen vor, daß sich einige der Carbamoyloxy- und Thiocarbamoylmercapto-borane beim Erhitzen in Umkehr zu ihrer Bildung zersetzen.

^{11}B -Kernresonanzuntersuchungen, die zugunsten von drei- bzw. vierbindigen Boratomen in den neuen Verbindungen sprechen würden, liegen nicht vor.

Beschreibung der Versuche¹⁹⁾

Alle Versuche (vgl. Tab. 1 und 2) wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in trockenem CCl_4 , CS_2 , Äther, Petroläther oder Benzol entsprechend den folgenden Versuchen durchgeführt. Analysen s. Tab. 3 und 4. Die Molekulargewichte bestimmten wir kryoskopisch in Benzol.

Tris(dimethylcarbamoyloxy)-boran (19): In eine Lösung von 4.2 g $B[N(CH_3)_2]_3$ (11) in Petroläther ($60-80^\circ$) bläst man bei Raumtemp. 24 Stdn. trockenes CO_2 unter Rühren ein. Das ausgefallene Kristallpulver wird abfiltriert und mit Petroläther ausgewaschen, Schmp. $93-95^\circ$, Ausb. 4.9 g (61%).

Tab. 3. Analysen der in Tab. 1 beschriebenen Borverbindungen

Verbindung	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen			
		C	H	B	N
Tetrabutyl-diboroxid	$C_{16}H_{36}B_2O$ (266.1)	Ber. — Gef. —	— —	8.1 7.9	— —
tert.-Butylcarbamoyloxy- o-phenylendioxy-boran (12)	$C_{11}H_{14}BNO_4$ (235.1)	Ber. — Gef. —	— —	4.6 4.6	6.0 5.8
Diäthylcarbamoyloxy- o-phenylendioxy-boran (13)	$C_{11}H_{14}BNO_4$ (235.1)	Ber. 56.2 Gef. 55.8	6.0 5.9	4.6 4.4	6.0 6.1
Chlor-bis(dimethylcarbamoyloxy)- boran (14)	$C_6H_{12}BClN_2O_4$ (194.4)	Ber. — Gef. —	— —	4.9 5.3	12.6*) 13.3
Bis(dimethylcarbamoyloxy)-methyl- boran (15)	$C_7H_{15}BN_2O_4$ (202.0) (Gef. 220.5)	Ber. 41.6 Gef. 39.0	7.5 8.6	5.4 5.1	13.9 15.2
Bis(dimethylcarbamoyloxy)- phenyläthynyl-boran (16)	$C_{14}H_{17}BN_2O_4$ (288.1) (Gef. 327.4)	Ber. 58.2 Gef. 56.9	6.3 6.9	3.7 3.5	9.7 10.4
Bis(dimethylcarbamoyloxy)-phenyl- boran (17)	$C_{12}H_{17}BN_2O_4$ (264.1) (Gef. 304.1)	Ber. 54.6 Gef. 55.8	6.5 6.6	4.1 3.9	10.6 10.8
Bis(äthylcarbamoyloxy)-phenyl- boran (18)	$C_{12}H_{17}BN_2O_4$ (264.1)	Ber. 54.6 Gef. 54.5	6.5 6.2	4.1 4.0	10.6 10.4
Tris(dimethylcarbamoyloxy)- boran (19)	$C_9H_{18}BN_3O_6$ (275.1) (Gef. 290.8)	Ber. 39.2 Gef. 36.8	6.6 6.8	3.9 3.4	15.3 15.6

*) Cl Ber. 15.5 Gef. 16.5.

19) Die experimentellen Untersuchungen erfolgten im Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg sowie im Chemistry Department, Faculty of Technology, University of Manchester, England.

Diäthylcarbamoyloxy-o-phenylendioxy-boran (13): Gepulvertes, festes CO_2 wurde zu 1.73 g *Diäthylamino-o-phenylendioxy-boran* (4) und 0.4 ccm *Diäthylamin* in 20 ccm Petroläther (30–40°) bei -78° gefügt. Nach Entweichen von überschüss. CO_2 filtrierte man das Produkt nach 4stdg. Stehenlassen der Mischung bei 20° ab. Schmp. 92° , Ausb. 1.9 g (89%).

Bis(dimethylthiocarbamoylmercapto)-phenyl-boran (21): Eine Lösung von 0.92 g *Bis(dimethylamino-phenyl-boran* (8) in 10 ccm CS_2 schied im Laufe von 4 Wochen farblose, säulenförmige Kristalle aus. Das abfiltrierte, mit Petroläther gewaschene Produkt (Schmp. 108°) schmolz nach Umfällen aus CH_2Cl_2 /Petroläther bei 112° , Ausb. 1.43 g (83%).

Tab. 4. Analysen der in Tab. 2 beschriebenen Thiocarbamoylmercaptoborane

-boran	Summenformel (Mol.-Gew.)		Analysen			
			C	H	B	N
Bis(dimethylthiocarbamoylmercapto)-methyl- (20)	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{BN}_2\text{S}_4$ (266.3)	Ber.	31.6	5.7	4.1	10.6
		Gef.	31.9	6.2	3.9	11.1
Bis(dimethylthiocarbamoylmercapto)-phenyl- (21)	$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{BN}_2\text{S}_4$ (328.4)	Ber.	43.9	5.2	3.3	8.5
		Gef.	43.9	5.5	3.0	8.7
Diäthylamino-diäthylthiocarbamoylmercapto-phenyl- (22)	$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{BN}_2\text{S}_2$ (308.3)	Ber.	57.4	7.5	3.5	9.0*)
		Gef.	58.4	8.1	3.5	9.1
Äthylamino-äthylthiocarbamoylmercapto-phenyl- (23)	$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{BN}_2\text{S}_2$ (252.0)	Ber.	52.1	6.7	4.3	11.3
		Gef.	51.2	6.1	4.3	11.7

*) S Ber. 18.9 Gef. 20.6.

[59/67]