

Chem. Ber. **115**, 3271 – 3289 (1982)

Umsetzungen von Metall- und Metalloidverbindungen mit  
mehrfunktionellen Molekülen, XXXVI<sup>1)</sup>

## Neue Synthesewege zu offenkettigen und cyclischen *N*-Borylharnstoffen und -thioharnstoffen

Walter Maringgele

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,  
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 15. September 1981

*N,N,N'*-Triorganylharnstoffe bzw. -thioharnstoffe werden entweder lithiiert oder nichtlithiiert mit Bromdimethylboran umgesetzt. Im ersten Fall erhält man die monomeren *N*-Borylharnstoffe bzw. -thioharnstoffe **1–7**; im zweiten treten als Nebenprodukte 1,3,5,2-Triazaborin-4,6-dion- (**8**, **13**), 1,3,5,2,6-Oxadiazadiborin-4-on- (**10**) sowie 1,3,5,7,2-Tetrazaborocin-4,6,8-trion-Derivate (**9**, **12**) auf. Mit *N,N'*-Diorganylharnstoffen bzw. -thioharnstoffen wurden folgende Synthesewege untersucht: 1. Lithierung mit *n*-Butyllithium (Molverhältnis 1:2) und anschließende Reaktion mit Dihalogenorganylboranen, 2. Reaktion der *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-Derivate mit Dihalogenorganylboran, 3. Umsetzung mit Tris(dimethylamino)boran, 4. Reaktion mit Halogendiorganylboranen, 5. Reaktion mit Triorganylboranen. Bei 1.–4. erhält man 1,3,5,2-Oxa(-Thia-)diazadiborin-4-on- bzw. -thion- (**10**, **14–25**, **31–36**), 1,3,5,2,4-Triazadiborin-6-on- bzw. -thion-Derivate (**26–30**, **37**, **42**), und das 1,3,5,2-Triazaborin-4,6-dion (**38**), für 4. auch das 1,3,5,2,4-Thiadiazadiborin-6-imin **43**. 5. ergibt die *N,O*-Bis(diorganylboryl)isobiuret-Derivate **44** und **45**. *N,N',N''*-Triorganyl-*N,N''*-bis(trimethylsilyl)biuret reagiert mit Dihalogenorganylboranen zu den 1,3,5,2-Triazaborin-4,6-dionen **11**, **39**, **41** und zum 1,3,5,2,6-Oxadiazadiborin-4-on **40**. Die Verbindungen wurden analytisch und spektroskopisch charakterisiert.

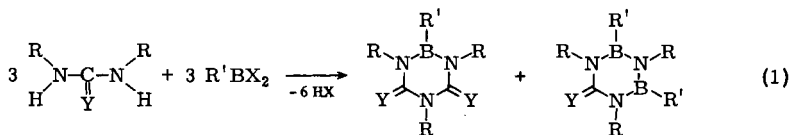
### Reaction of Metal and Metalloid Compounds with Polyfunctional Molecules, XXXVI<sup>1)</sup>

#### New Syntheses of Open-Chain and Cyclic *N*-Borylureas and -thioureas

*N,N,N'*-Triorganylureas and -thioureas react either in lithiated or not lithiated form with bromodimethylborane. In the first case, the monomeric *N*-borylureas and -thioureas **1–7** are obtained; in the second case, by-products are 1,3,5,2-triazaborine-4,6-diones (**8**, **13**), 1,3,5,2,6-oxadiazadiborin-4-one (**10**), and 1,3,5,7,2-tetrazaborocine-4,6,8-trione derivatives (**9**, **12**). With *N,N'*-diorganylureas and -thioureas, resp., the following paths of synthesis were investigated: 1. Lithiation with *n*-butyllithium (mol ratio 1:2) and subsequent reaction with dihalogenoorganylboranes, 2. reaction of the *N,N'*-bis(trimethylsilyl) derivatives with dihalogenoorganylboranes, 3. reaction with tris(dimethylamino)borane, 4. reaction with halogenodiorganylboranes, 5. reaction with triorganylboranes. In 1.–4. 1,3,5,2,6-oxa(-thia-)diazadiborin-4-one and -thione, resp., (**10**, **14–25**, **31–36**), 1,3,5,2,4-triazadiborin-6-one and -thione derivatives, resp., (**26–30**, **37**, **42**), and 1,3,5,2-triazaborine-4,6-dione (**38**) are formed. Path 4. yields also the 1,3,5,2,4-thiadiazadiborin-6-imine **43**. By synthesis 5. the *N,O*-bis(diorganylboryl)isobiuret derivatives **44** and **45** are accessible. *N,N',N''*-Triorganyl-*N,N''*-bis(trimethylsilyl)biuret reacts with

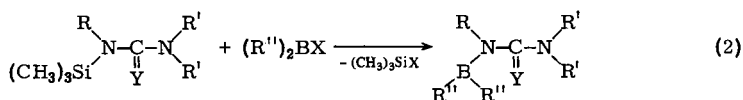
dihalogenoorganylboranes to give the 1,3,5,2-triazaborine-4,6-diones **11**, **39–41** and the 1,3,5,2,6-oxadiazadiborin-4-one **40**. The compounds were characterized analytically and spectroscopically.

Wie kürzlich festgestellt wurde<sup>1)</sup>, reagieren *N,N'*-Diorganylharnstoffe oder -thioharnstoffe mit Halogenboranen unter Halogenwasserstoffabspaltung nach Gl. (1) zu den Dihydro-1,3,5,2-triazaborin-4,6(1*H*,5*H*)-dion- bzw. -dithion- und den Tetrahydro-1,3,5,2,4-triazadiborin-6(1*H*)-on- bzw. -thion-Derivaten. Tetrahydro-4*H*-1,3,5,2,6-oxadiazadiborin-4-on-Derivate wurden in einzelnen Fällen in geringer Menge als Nebenprodukte, im Fall der Umsetzung von *N*-(2,6-Dimethylphenyl)-*N'*-organylharnstoff mit Bromdimethylboran als Hauptprodukte isoliert.



R = Organylrest; X = Halogen; Y = O, S

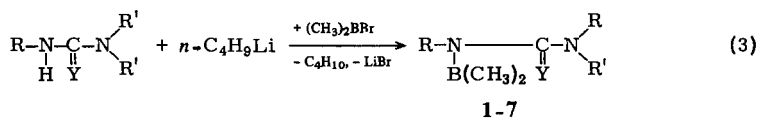
Durch Reaktion von *N,N,N'*-Triorganyl-*N'*-(trimethylsilyl)harnstoffen<sup>2)</sup> bzw. -thioharnstoffen<sup>3)</sup> nach Gl. (2) sind monomere *N*-Borylharnstoffe bzw. -thioharnstoffe leicht zugänglich.



R, R', R'' = Organylrest; X = Halogen; Y = O, S

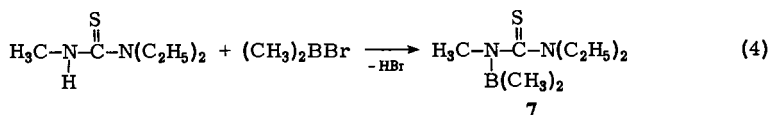
In der vorliegenden Arbeit werden neue Synthesemethoden zur Darstellung von *N*-Borylharnstoffen und -thioharnstoffen beschrieben. Dabei werden zum Teil auch neuartige Verbindungsklassen erhalten.

Setzt man *N,N,N'*-Triorganylharnstoff oder -thioharnstoff mit *n*-Butyllithium und dann mit Bromdimethylboran um, so erhält man nach Gl. (3) monomere *N*-Borylharnstoffe bzw. -thioharnstoffe **1–7**.

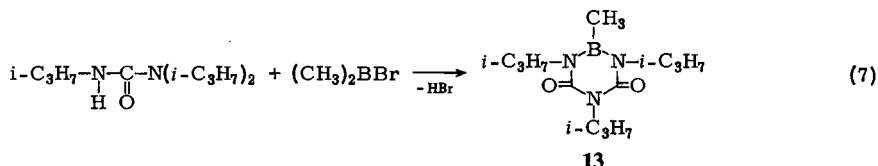
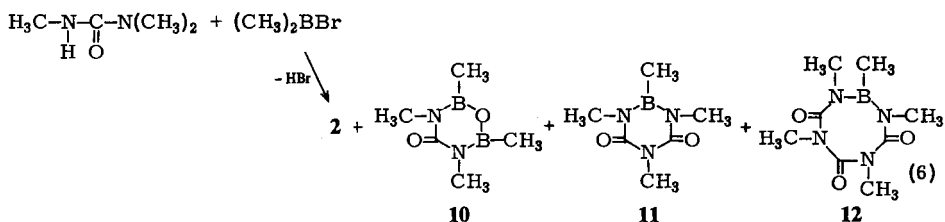
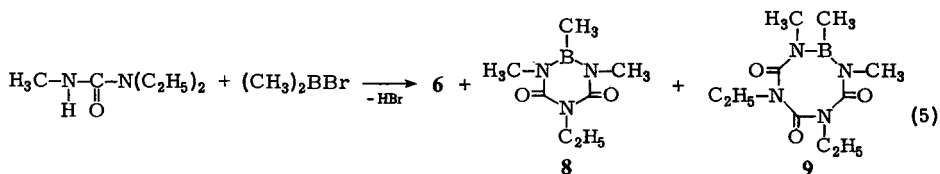


	R	R'	Y		R	R'	Y
<b>1</b>	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	O	<b>5</b> <sup>2)</sup>	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O
<b>2</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	O	<b>6</b> <sup>2)</sup>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O
<b>3</b>	CH <sub>3</sub>	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	O	<b>7</b> <sup>3)</sup>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S
<b>4</b>	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	O				

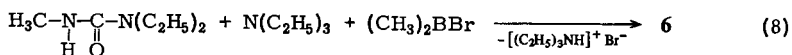
**7** wird auch bei der direkten Umsetzung von *N,N*-Diethyl-*N'*-methylthioharnstoff mit Bromdimethylboran nach Gl. (4) erhalten.



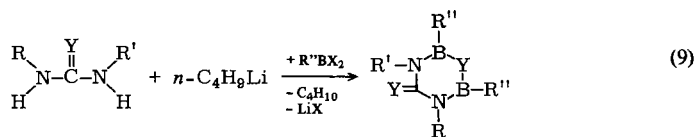
Läßt man dagegen *N,N,N'*-Triorganylharnstoffe mit Bromdimethylboran reagieren, so entstehen monomere *N*-Borylharnstoffe nur in geringer Menge. Hauptprodukte sind hierbei Dihydro-1,3,5,2-triazaborin-4,6(1*H*,5*H*)-dion- (**8**, **11**, **13**) und Tetrahydro-4*H*-1,3,5,2,6-oxadiazaborin-4-on-Verbindungen (**10**). Daneben entstehen Dihydro-1,3,5,7,2-tetrazaborocin-4,6,8(1*H*,5*H*,7*H*)-trion-Derivate (**9**, **12**), Gl. (5 – 7).



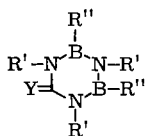
Bei Verwendung von Triethylamin als HBr-Fänger bildet sich bei der Reaktion von *N,N*-Diethyl-*N'*-methylharnstoff mit Bromdimethylboran nach Gl. (8) der monomere *N*-Borylharnstoff **6**.



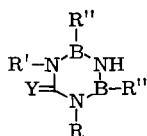
*N,N'*-Diorganylharnstoffe bzw. -thioharnstoffe ergeben nach Lithierung und Umsetzung mit Dihalogengorganylboran nach Gl. (9) als Hauptprodukte die Tetrahydro-4*H*-1,3,5,2,6-oxa(bzw. thia)diazaborin-4-one bzw. -thione (**10**, **14**–**25**), als Nebenprodukte die Tetrahydro-1,3,5,2,4-triazaborin-6(1*H*)-on- bzw. -thion-Derivate (**26**–**28**, Typ A, und **29**, **30**, Typ B).



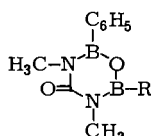
10, 14-25



26-28 (A)



29, 30 (B)

31: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
32: R = *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

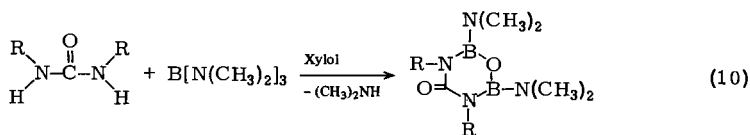
	R	R'	R''	Y	X	Trennung möglich
10 + 26 (A)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	O	Br	ja
14	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	O	Br	
15	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	O	Br	
16 + 29 (B)	CH <sub>3</sub>	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	O	Br	ja
17	CH <sub>3</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	O	Br	
18	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O	Cl	
19 und 27 (A)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O	Cl	ja
20 und 30 (B)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	S	Cl	ja
21 und 28 (A)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	S	Br	ja
22	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	S	Br	
23	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	S	Cl	
24	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	S	Cl	
25	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	S	Br	

Haupt- und Nebenprodukte können in den meisten Fällen getrennt werden.

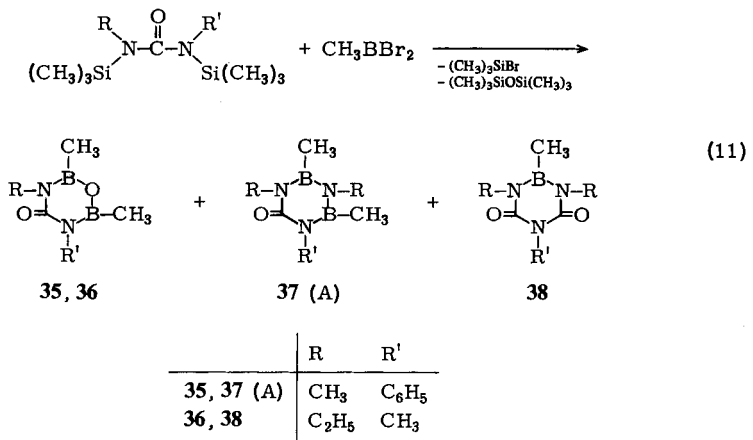
Bei der Reaktion zu 10, 15, 23, 24 tritt als weiteres Nebenprodukt in geringer Menge Tri-*n*-butylboran, zu 22 das 4-*n*-Butyl-3,5-dimethyl-1,2,4,3,5-dithiazadiborolidin auf.

Die Reaktion von *N,N'*-Dimethylharnstoff mit *n*-Butyllithium und anschließende Umsetzung mit Dichlorphenylboran führt neben der Bildung von 31 zu einem teilweisen (32) oder vollständigen Austausch der borständigen Phenylgruppe durch den *n*-Butylrest (18).

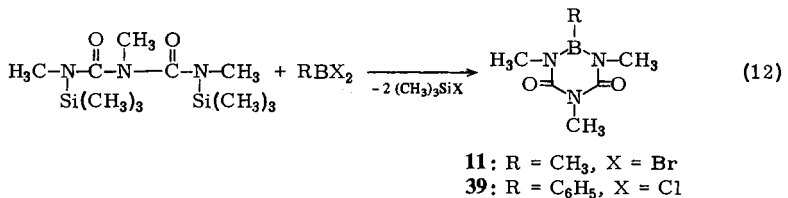
Tris(dimethylamino)boran reagiert mit *N,N'*-Diorganylharnstoffen unter Abspaltung von Dimethylamin in guter Ausbeute nach Gl. (10) zu den Tetrahydro-4*H*-1,3,5,2,6-oxadiazadiborin-4-on-Derivaten 33 und 34.

33: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
34: R = CH<sub>3</sub>

Durch Umsetzung von *N,N'*-Di-*tert*-butylthioharnstoff mit Dihalogenorganylboranen habe ich unlängst<sup>1)</sup> das 1,3,2-Diazaboretidin-4-thion erhalten. Der Versuch, ein solches Vierringsystem mit sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten aus *N,N'*-Diorganyl-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)harnstoffen mit Dihalogenorganylboranen aufzubauen, gelingt nicht. Die Reaktion führt nach Gl. (11) zu einem Gemisch aus Tetrahydro-4*H*-1,3,5,2,6-oxadiazadiborin-4-on- (35, 36), Tetrahydro-1,3,5,2,4-triazadiborin-6(1*H*)-on- (37, Typ A) bzw. Dihydro-1,3,5,2-triazaborin-4,6(1*H*,5*H*)-dion-Derivat (38). Die Trennung erfolgt durch Destillation.

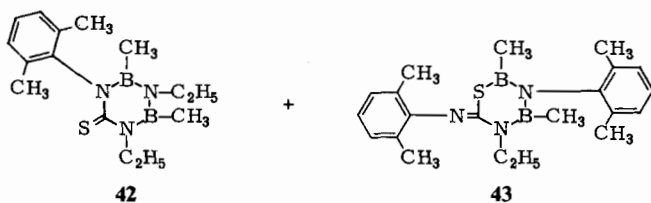
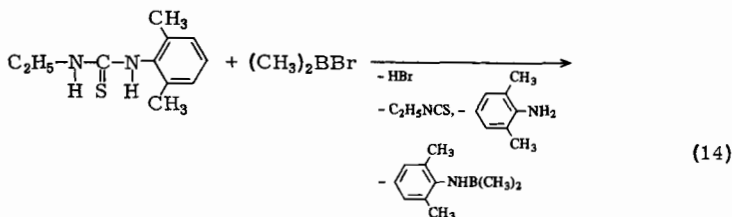
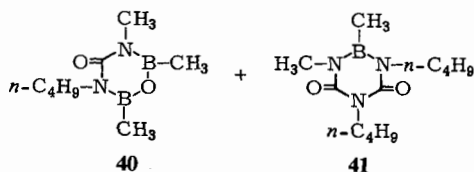
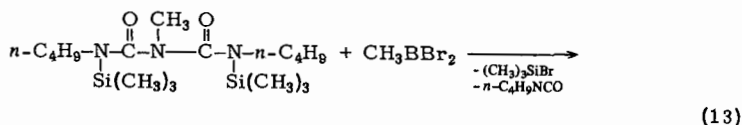


*N,N',N''*-Trimethyl-*N,N''*-bis(trimethylsilyl)biuret reagiert mit Dihalogenorganylboranen nach Gl. (12) zum erwarteten Sechsring 11, 39, welcher im Fall vom 11 bisher nur im Gemisch mit dem Tetrahydro-1,3,5,2,4-triazadiborin-6(1*H*)-on nachgewiesen worden ist<sup>1)</sup> und nach Gl. (6) in geringer Ausbeute erhalten wurde.

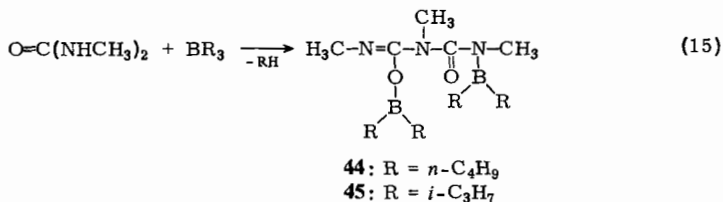


*N,N'*-Di-*n*-butyl-*N'*-methyl-*N,N''*-bis(trimethylsilyl)biuret ergibt mit Dibrommethylboran unter Abspaltung von Bromtrimethylsilan und *n*-Butylisocyanat nach Gl. (13) die Verbindungen 40 und 41 (Trennung durch Destillation).

Während durch Reaktion von *N*-Alkyl-*N'*-(2,6-dimethylphenyl)harnstoff mit Bromdimethylboran im Molverhältnis 1:2 Tetrahydro-4*H*-1,3,5,2,6-oxadiazadiborin-4-on entsteht<sup>1)</sup>, erhält man bei der Umsetzung von *N*-(2,6-Dimethylphenyl)-*N'*-ethylthioharnstoff mit Bromdimethylboran nach Gl. (14) die Verbindungen 42 und 43, die destillativ gut zu trennen sind.



Erhitzt man *N,N'*-Dimethylharnstoff mit Tri-*n*-butylboran bzw. Triisopropylboran 10 h in Xylol unter Rückfluß, so erhält man nach Gl. (15) die Diborylisobiuretverbindungen 44 und 45. *N,N'*-Diborylierte Harnstoffe, welche für die Reaktion von Harnstoffen bzw. Thioharnstoffen mit Triorganylboranen als Reaktionsprodukte beschrieben sind<sup>4)</sup>, wurden nicht festgestellt.



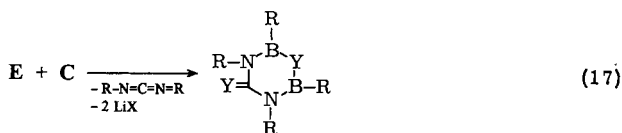
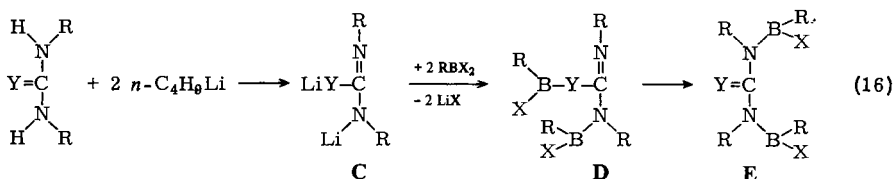
Die Reaktion von *N,N'*-Dimethylthioharnstoff mit Tri-*n*-butylboran in siedendem Xylol führt hingegen zu einem komplexen Reaktionsgemisch, aus welchem lediglich in etwa 30% Ausbeute (*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>BNHCH<sub>3</sub> isoliert werden kann.

Die <sup>1</sup>H- und <sup>11</sup>B-NMR-spektroskopischen Daten der dargestellten Verbindungen entsprechen den Erwartungswerten. So findet man für die unsymmetrisch substituierten

2,6-Dimethylderivate des Tetrahydro-4*H*-1,3,5,2,6-oxadiazadiborin-4-on-Systems **16** und **17**, **35**, **36**, **40** im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei Signale für die Gruppierung  $\text{B}-\text{CH}_3$ . Die  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektren indizieren durchwegs dreifach koordiniertes Bor.

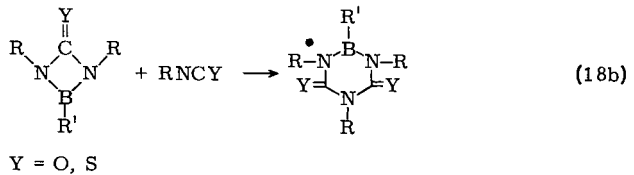
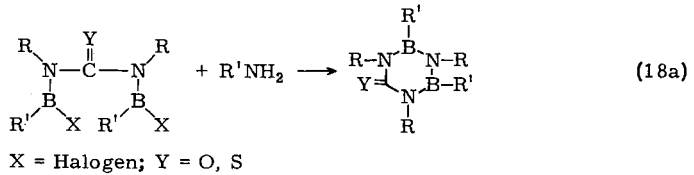
Die IR-Spektren der Tetrahydro-4*H*-1,3,5,2,6-oxadiazadiborin-4-on-Verbindungen zeigen gegenüber den Tetrahydro-1,3,5,2,4-triazadiborin-6(1*H*)-on-Derivaten eine hochfrequente Verschiebung der  $\text{C}=\text{O}$ -Absorption um  $\Delta\nu \approx 40 \text{ cm}^{-1}$  auf ca.  $1700 \text{ cm}^{-1}$ . In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **44** und **45** erscheinen drei Signale für die  $\text{N}-\text{CH}_3$ -Gruppierung im Einklang mit der in Gl. (15) formulierten Konstitution.

Es ist bekannt, daß bei der Lithiierung von Harnstoffen oder Thioharnstoffen<sup>5)</sup> und von Carbonsäureamiden bzw. Carbonsäurethioamiden<sup>6)</sup> mit Lithiumorganen das Chalkogenatom gegenüber dem Stickstoff bevorzugt reagiert. Die Bildung der Tetrahydro-4*H*-1,3,5,2,6-oxadiazadiborin-4-on- bzw. Tetrahydro-4*H*-1,3,5,2,6-thiadiazadiborin-4-thion-Verbindungen läßt sich erklären, wenn man nach Gl. (16) durch 1,3-Verschiebung des Borylrestes von  $\text{Y}$  an  $\text{N}$  aus **D** die Bildung eines diborylierten Harnstoffs bzw. Thioharnstoffs (**E**) annimmt. **C** kann nun mit **E** nach Gl. (17) in Reaktion treten und ergibt unter Abspaltung von Carbodiimid das Tetrahydro-4*H*-1,3,5,2,6-oxadiazadiborin-4-on bzw. Tetrahydro-4*H*-1,3,5,2,6-thiadiazadiborin-4-thion. Im Fall von **14** wurde Diphenylcarbodiimid, für **25** Dicyclohexylcarbodiimid massenspektrometrisch

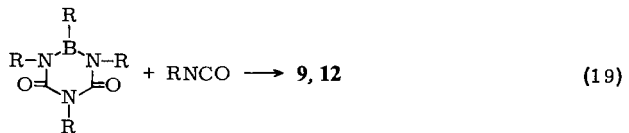


nachgewiesen. Dies ist auch insofern von Interesse, als bereits über eine Carbodiimid-synthese, ausgehend von Harnstoffen, berichtet worden ist<sup>7)</sup>. Analog zur  $\text{H}_2\text{O}$ - bzw.  $\text{H}_2\text{S}$ -Abspaltung aus  $\text{N,N}'$ -Diorganylharnstoffen bzw. -thioharnstoffen wird aus  $\text{N,N}'$ -Diorganyl- $\text{N,N}'$ -bis(trimethylsilyl)harnstoffen Hexamethyldisiloxan abgespalten, Gl. (11). Die Bildung der in einzelnen Fällen als Nebenprodukt auftretenden Tetrahydro-1,3,5,2,4-triazadiborin-6(1*H*)-on- bzw. -thion-Derivate läßt sich durch eine partielle Spaltung des  $\text{N,N}'$ -Diorganylharnstoffs bzw. -thioharnstoffs in Isocyanat bzw. Isothiocyanat und primäres Amin erklären<sup>1)</sup>. Intermediär gebildeter  $\text{N,N}'$ -Diorganyl- $\text{N,N}'$ -diborylharnstoff reagiert mit dem aus dem  $\text{N,N}'$ -Diorganylharnstoff entstandenen primären Amin nach Gl. (18a) zu Tetrahydro-1,3,5,2,4-triazadiborin-6(1*H*)-on- bzw. -thion-Derivaten. Dies ergibt sich daraus, daß im Fall von Gl. (14) 2,6-Dimethylanilin und bei der Umsetzung von Harnstoffen bzw. Thioharnstoffen mit Trihalogenboranen auch  $\text{B},\text{B}',\text{B}''$ -Trihalogen- $\text{N,N',N}''$ -triorganylborazine als Nebenprodukte

nachgewiesen wurden. Die Bildung von Dihydro-1,3,5,2-triazaborin-4,6(1*H*,5*H*)-dionen bzw. -dithionen<sup>1)</sup> erklärt sich durch Einschlebung eines Moleküls Isocyanat bzw. Isothiocyanat (ebenfalls intermediär aus dem Harnstoff- bzw. Thioharnstoffderivat gebildet) in eine B-N-Bindung von primär gebildetem 1,3,2-Diazaboretidin-4-on bzw. -thion (**11**, **38**, **39**, **41**), Gl. (18b). Der Schluß zu diesem Reaktionsmechanismus liegt nahe, weil bei der Reaktion von *N*-(2,6-Dimethylphenyl)-*N'*-ethylthioharnstoff mit Bromdimethylboran Ethylisothiocyanat, bei der Reaktion zu **25** Cyclohexylisothiocyanat als Nebenprodukt erhalten wurde.

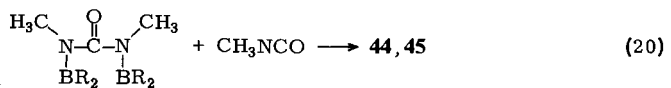


Die 1,3,5,7-Tetrazaderivate **9** und **12** entstehen durch Einschlebung eines Isocyanat-Moleküls (gebildet aus dem Harnstoffderivat) in die B-N-Bindung des Dihydro-1,3,5,2-triazaborin-4,6(1*H*,5*H*)-dion-Systems nach Gl. (19).



Die Massenspektren von **9** und **12** zeigen keinen Molekülpeak. Als Peak mit dem höchsten *m/e*-Wert tritt in beiden Fällen ein Bruckstück auf, welches durch Abspaltung einer Methylgruppe aus dem Molekülion entsteht.

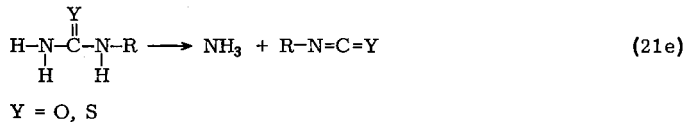
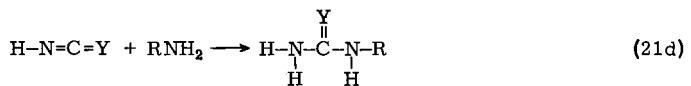
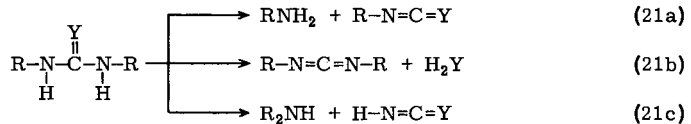
Auf ähnliche Weise bilden sich auch die Verbindungen **44** und **45**. Hier wird Methylisocyanat (intermediär gebildet) nach Gl. (20) an den als Zwischenprodukt postulierten *N,N'*-Bis(diorganylboryl)-*N,N'*-dimethylharnstoff addiert, wobei noch eine 1,3-Wanderung eines Diorganylboryl-Restes vom Stickstoff an den Sauerstoff auftritt.



Wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt wurde, erhält man bei der Reaktion von *N,N'*-Diorganylharnstoffen bzw. -thioharnstoffen mit Boranen meist Gemische von Hetero-



cyclen. Der Grund dafür liegt darin, daß die genannten Harnstoffe durch Borane nach Gl. (21) mehrere reaktive Zwischenprodukte ergeben. Die von Gl. (21 a) und (21 b) ausgehenden Reaktionen wurden bereits diskutiert. Der Reaktionsweg (21 c) wurde für **44** und **45** beobachtet. Das für diese beiden Reaktionen nachgewiesene HNCO macht die Bildung von Verbindungen vom Typ B (**29**, **30**) verständlich, da nach (21 d) *N*-Organylharnstoff gebildet wird, aus welchem nach (21 e) NH<sub>3</sub> entsteht. Dieser reagiert analog zu Gl. (18a).



## Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in N<sub>2</sub>-Atmosphäre und getrockneten Lösungsmitteln ausgeführt. Die prozentuale Ausbeute bezieht sich bei allen Verbindungen auf die Harnstoff- bzw. Thioharnstoff-Komponente.

Dichlorphenylboran<sup>8,9</sup>, Bromdimethylboran<sup>10,11</sup>, Dibrommethylboran<sup>10,11</sup>, Tetramethylzinn<sup>12</sup>, *N,N*-Diorganyl-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)harnstoffe<sup>13</sup> und *N,N',N''*-Triorganyl-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)biurete<sup>13</sup>, Tris(dimethylamino)boran<sup>14,15</sup> und Trisorganylborane<sup>16</sup> wurden nach Literaturangaben hergestellt. Der verwendete Petrolether siedete im Bereich von 40–60 °C.

C,H,N-Bestimmungen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen. – IR-Spektren: Gitter-Spektrophotometer Perkin-Elmer 325. – NMR-Spektren: In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Standardsubstanzen TMS (intern) und F<sub>3</sub>B·O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (extern); <sup>1</sup>H-Spektren: Bruker 60 E-, <sup>11</sup>B: Bruker HX 8-Spektrometer. – Massenspektren: 70 eV sowie Feldionisation, CH 5-Spektrometer (Fa. Varian-MAT).

*Synthese von 1–7* [Gl. (3)]: Zu 0.15 mol des *N,N,N'*-Triorganylharnstoffs bzw. -thioharnstoffs in 250 ml Petrolether wurden 0.15 mol *n*-Butyllithium, gelöst in 70 ml *n*-Hexan, zuge tropft, anschließend 12 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wurden unter Eiskühlung 18.1 g (0.15 mol) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>BBr, gelöst in 80 ml Petrolether, zuge tropft und 4 h gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Wasserstrahlvak. wurden die angegebenen Verbindungen durch Destillation i. Ölpumpenvak. von LiBr getrennt und in einer Kühlfalle gesammelt. Fraktionierende Destillation des Kühlfalleninhaltes lieferte die Reinprodukte.

*Darstellung von 6–13, 42, 43* [Gl. (4), (5)–(7), (14)]: 0.15 mol des Harnstoff- bzw. Thioharnstoff-Derivats in 200 ml CCl<sub>4</sub> wurden für **6–13** mit 18.1 g (0.15 mol) und für **42** und **43** mit 36.2 g (0.30 mol) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>BBr in 80 ml CCl<sub>4</sub> 24 h gekocht. Um ein Entweichen des niedrig siedenden Bo-

rans zu vermeiden, wurde der Rückflußkühler durch einen Kryostaten auf 0 °C gehalten. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand durch fraktionierende Destillation bzw. Sublimation aufgearbeitet. Nach Gl. (4) bzw. (7) wurden dabei 23.5 g (84 %) 7 bzw. 6.8 g (36 %) 13 als einzige Reaktionsprodukte erhalten.

Im Fall von *N,N*-Diethyl-*N'*-methylharnstoff wurden 6, 8 und 9 nebeneinander erhalten. Aus dem Rohprodukt wurden durch zweimalige Destillation i. Ölpumpenvak. 8.5 g (62 %) 8 und 3.8 g (15 %) 6, aus dem verbleibenden Destillationsrückstand 2.5 g (19 %) 9 sublimiert. *N,N,N'*-Trimethylharnstoff ergibt 2, 10, 11 und 12. Nach zweimaliger Destillation wurden 5.2 g (24 %) 2, 1.2 g (10 %) 10, 2.1 g (17 %) 11 (erstarrt nach der Destillation zu einem farblosen Festkörper) und durch Sublimation des Destillationsrückstandes 2.8 g (25 %) 12 erhalten.

Das Reaktionsprodukt aus *N*-(2,6-Dimethylphenyl)-*N'*-ethylthioharnstoff ergab durch fraktionierende Destillation 3.2 g  $C_2H_5NCS$  (Sdp. 42 °C/13 mbar), 1.4 g 2,6-Dimethylanilin (Sdp. 55 °C/2 · 10<sup>-3</sup> mbar), 2.9 g (2,6-Dimethylanilino)dimethylboran (Sdp. 50–53 °C/2 · 10<sup>-3</sup> mbar), 4.6 g (20 %) 42 und 14.2 g (51 %) 43.

*Reaktion von N,N-Diethyl-N'-methylharnstoff mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>BBr und N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>* [Gl. (8)]: Zu 19.5 g (0.15 mol) des Harnstoffs in 250 ml CCl<sub>4</sub> wurden 15.2 g (0.15 mol) N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> gegeben, dann 18.1 g (0.15 mol) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>BBr zusetztropft und 12 h unter Rückfluß gekocht. Triethylammoniumbromid wurde durch Filtration in einer Druckfilternutsche entfernt, das Lösungsmittel bei 10 Torr abgezogen und der Rückstand destilliert. Ausb. ≈ 17.8 g (70 %) an 6.

*Darstellung von 10, 14–32* [Gl. (9)]: 0.15 mol des *N,N'*-Diorganylharnstoffs bzw. -thioharnstoffs wurden in 250 ml Petrolether vorgelegt und 0.30 mol *n*-Butyllithium, gelöst in 70 ml *n*-Hexan, zusetztropft. Unter gutem Rühren wurde 48 h gekocht, dann das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. abgesaugt und der flüchtige Anteil des Rückstands bei 2 · 10<sup>-3</sup> mbar in einer Kühlfalle gesammelt. Dann erfolgte fraktionierende Destillation bzw. Sublimation i. Ölpumpenvak.

Bei der Reaktion zu 14 wurde ein Vorlauf (ca. 5 g, Sdp. 53–60 °C/2 · 10<sup>-3</sup> mbar) erhalten, in welchem massenspektrometrisch C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>, *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>B(CH<sub>3</sub>)NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und Diphenylcarbodiimid identifiziert werden konnten. Die Synthese von 25 ergab an Nebenprodukten 10.8 g *c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NCS (Sdp. 60 °C/2 · 10<sup>-3</sup> mbar). Daneben wurden Dicyclohexylcarbodiimid und Cyclohexylamin in einem geringen Vorlauf (ca. 0.8 g, Sdp. 87–102 °C/2 · 10<sup>-3</sup> mbar) massenspektrometrisch erfaßt.

Als Nebenprodukt von 22 fallen 1.3 g 4-*n*-Butyl-3,5-dimethyl-1,2,4,3,5-dithiazadiborolidin (Sdp. 30–33 °C/2 · 10<sup>-3</sup> mbar) an. Ferner wurde bei der Synthese von 10, 15, 23, 24 Tri-*n*-butylboran (jeweils 1–2 g, Sdp. 91 °C/13 mbar) erhalten.

*Darstellung von 33, 34* [Gl. (10)]: 0.15 mol *N,N'*-Diorganylharnstoff wurden in 250 ml Xylol mit 21.45 g (0.15 mol) B[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> 12 h unter Rückfluß gekocht. 9.0 g (bei 33) bzw. 9.5 g (bei 34) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH wurden in einer nachgeschalteten Kühlfalle aufgefangen. Nach Beendigung der Dimethylamin-Abspaltung wurde Xylol im Rotationsverdampfer i. Wasserstrahlvak. abgezogen und der verbliebene Rückstand destilliert.

*Darstellung von 35–38* [Gl. (11)]: 0.15 mol des *N,N'*-Diorganyl-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)harnstoffs wurden in 250 ml Petrolether vorgelegt und unter Eiskühlung langsam 27.75 g (0.15 mol) CH<sub>3</sub>BBr<sub>2</sub> zusetztropft. Nach dem Erwärmen auf Raumtemp. wurde noch 4 h gekocht, dann das Lösungsmittel sowie gebildetes Bromtrimethylsilan i. Wasserstrahlvak. abgezogen und schließlich bei 2 · 10<sup>-3</sup> mbar destilliert. Bei der Reaktion zu 35 und 37 wurden als Nebenprodukt 2.5 g, zu 36 und 38 1.8 g (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (Sdp. 100 °C/1000 mbar) erhalten.

*Darstellung von 11, 39–41* [Gl. (12), (13)]: 0.15 mol des *N,N',N''*-Triorganyl-*N,N''*-bis(trimethylsilyl)biurets wurden unter Eiskühlung in 250 ml Petrolether vorgelegt und 0.15 mol des Dihalogenorganylborans zusetztropft. Im weiteren wurde wie für 35–38 verfahren. Bei der Reaktion zu 40, 41 wurden 1.8 g *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NCO (Sdp. 115 °C/1000 mbar) isoliert.

*Darstellung von 44 und 45* [Gl. (15)]: 13.2 g (0.15 mol) *N,N'*-Dimethylharnstoff wurden in 250 ml Xylol vorgelegt und zusammen mit 0.15 mol Triorganylboran 12 h unter Rückfluß gekocht. Flüchtige Reaktionsprodukte wurden in einer nachgeschalteten, mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfalle kondensiert. Bei der Reaktion zu **44** wurde eine Gesamtmenge von 9.0 g flüchtiger Anteile [C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH, CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, HNCO] erhalten, welche nicht getrennt wurden. Im Fall von **45** wurden 6.5 g flüchtige Bestandteile erhalten. Die Hauptmenge an C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> wurde durch Abdampfen aus der auf -20 °C temperierten Kühlfalle entfernt und im verbleibenden Rest (1.5 g) massenspektrometrisch CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH und HNCO nachgewiesen. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Wasserstrahlvak. wurde der Rückstand an der Ölpumpe (2 · 10<sup>-3</sup> mbar) destilliert.

Die Reaktion von *N,N'*-Dimethylthioharnstoff mit Tri-*n*-butylboran wurde unter gleichen Bedingungen durchgeführt. Aus dem komplexen Reaktionsgemisch wurde nach zweimaliger Destillation (*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>BNHCH<sub>3</sub> in reiner Form (Ausb. ≈ 30%) gewonnen.

Tab. 1. Spektroskopische Daten (NMR: <sup>1</sup>H, <sup>11</sup>B; MS; IR) von **1–45**

Nr.	Name	δ <sup>1</sup> H	NMR	δ <sup>11</sup> B	MS, <i>m/e</i> M <sup>+</sup> (%, rel. Int.) [Basision]	IR, cm <sup>-1</sup> (a) Kap. (b) Anreicherung in Kel-F/Nujol
1	<i>N</i> -(Dimethylboryl)- <i>N</i> -isopropyl- <i>N',N'</i> -dimethylharnstoff	B-CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	0.32(s) [6H] 1.19(d) [6H], <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7 Hz 2.88(s) [6H] 3.64–4.19 (br) [1H]	45.5		1660 ν(C=O) (a)
2	<i>N</i> -(Dimethylboryl)- <i>N,N',N'</i> -trimethylharnstoff	B-CH <sub>3</sub> N-CH <sub>3</sub>	0.35(s) [6H] 2.90(s) [9H]	48.2		1650 ν(C=O) (a)
3	<i>N</i> -(Dimethylboryl)- <i>N',N'</i> -diisopropyl- <i>N</i> -methylharnstoff	B-CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-CH <sub>3</sub>	0.35(s) [6H] 1.27(d) [12H], <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7 Hz 2.86(s) [3H]	47.5	kein M <sup>+</sup> ; [183]	1660 ν(C=O) (a)
4	<i>N</i> -(Dimethylboryl)- <i>N,N',N'</i> -triisopropylharnstoff	B-CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	0.39(s) [6H] 1.22(t) [18H], <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7 Hz 3.47–4.12 (br) [3H]	47.7		1665 ν(C=O) (a)
5	<i>N</i> -(Dimethylboryl)- <i>N',N'</i> -diethyl- <i>N</i> -isopropylharnstoff	B-CH <sub>3</sub> C-CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH	0.37(s) [6H] 1.12(t) [6H], <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7 Hz 1.21(d) [6H], <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7 Hz 3.35(q) [4H] 3.55–4.00 (br) [1H]	47.7		1665 ν(C=O) (a)
6	<i>N</i> -(Dimethylboryl)- <i>N',N'</i> -diethyl- <i>N</i> -methylharnstoff	B-CH <sub>3</sub> C-CH <sub>3</sub> N-CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	0.33(s) [6H] 1.10(t) [6H], <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7 Hz 2.88(s) [3H] 3.32(q) [4H]	48.2		1640 ν(C=O) (a)

Tab. 1 (Fortsetzung)

Nr.	Name	$\delta$ $^1\text{H}$	NMR	$\delta$ $^{11}\text{B}$	MS, $m/e$ $M^+$ (%, rel. Int.) [Basionis]	IR, $\text{cm}^{-1}$ (a) Kap. (b) Anreicherung in Kel-F/Nujol
7	<i>N</i> -(Dimethylboryl)- <i>N',N'</i> -diethyl- <i>N</i> -methylthioharnstoff	B-CH <sub>3</sub> C-CH <sub>3</sub> N-CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	0.33(s) [6H] 1.22(t) [6H], $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz 3.02(s) [3H] 3.70(q) [4H]	41.6		
8	5-Ethyl-2,3-dihydro-1,2,3-trimethyl-1,3,5,2-triazaborin-4,6(1 <i>H</i> ,5 <i>H</i> )-dion	B-CH <sub>3</sub> C-CH <sub>3</sub> N-CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	0.62(s) [3H] 1.20(t) [3H] 3.08(s) [6H] 3.45(q) [2H], $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz	44.5		1650 $\nu(\text{C}=\text{O})$ (b)
9	5,7-Diethyl-2,3-dihydro-1,2,3-trimethyl-1,3,5,7,2-tetrazaborocin-4,6,8(1 <i>H</i> ,5 <i>H</i> ,7 <i>H</i> )-trion	B-CH <sub>3</sub> N-CH <sub>3</sub> C-CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	0.52(s) [3H] 3.10(s) [6H] 1.11(t) [6H], $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz 3.50 - 4.00 (br) [4H]	32.5	kein $M^+$ ; [239]	1670 $\nu(\text{C}=\text{O})$ (b)
10	2,3,5,6-Tetrahydro-2,3,5,6-tetramethyl-4 <i>H</i> -1,3,5,2,6-oxadiazaborin-4-on	B-CH <sub>3</sub> N-CH <sub>3</sub>	0.53(s) [6H] 2.97(s) [6H]	35.9	154 (100) [154]	1690 $\nu(\text{C}=\text{O})$ (a)
11	2,3-Dihydro-1,2,3,5-tetramethyl-1,3,5,2-triazaborin-4,6(1 <i>H</i> ,5 <i>H</i> )-dion	B-CH <sub>3</sub> N-CH <sub>3</sub>	0.70(s) [3H] 3.08(s) [6H], 3.21(s) [3H]	35.9	169 (100) [169]	1660 $\nu(\text{C}=\text{O})$ (b)
12	2,3-Dihydro-1,2,3,5,7-pentamethyl-1,3,5,7,2-tetrazaborocin-4,6,8(1 <i>H</i> ,5 <i>H</i> ,7 <i>H</i> )-trion	B-CH <sub>3</sub> N-CH <sub>3</sub>	0.70(s) [3H] 3.08(s) [12H]	33.4	kein $M^+$ ; [211]	1670 $\nu(\text{C}=\text{O})$ (b)
13	2,3-Dihydro-1,3,5-triisopropyl-2-methyl-1,3,5,2-triazaborin-4,6(1 <i>H</i> ,5 <i>H</i> )-dion	B-CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	0.32(s) [3H] 1.36(d) [18H], $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz 3.33 - 3.92 (br) [3H]	35.2		1670 $\nu(\text{C}=\text{O})$ (b)
14	2,3,5,6-Tetrahydro-2,6-dimethyl-3,5-diphenyl-4 <i>H</i> -1,3,5,2,6-oxadiazaborin-4-on	B-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.18(s) [6H] 7.00 - 7.45 (br) [10H]	33.1	278 (45) [117]	1680 $\nu(\text{C}=\text{O})$ (b)

Tab. 1 (Fortsetzung)

Nr.	Name	$\delta$ $^1\text{H}$	NMR	$\delta$ $^{11}\text{B}$	MS, $m/e$ $\text{M}^+$ (%, rel. Int.) [Basision]	IR, $\text{cm}^{-1}$ (a) Kap. (b) Anreicherung in Kel-F/Nujol
15	3,5-Diethyl- 2,3,5,6-tetra- hydro-2,6-dime- thyl-4 <i>H</i> - 1,3,5,2,6-oxa- diazadiborin- 4-on	B-CH <sub>3</sub> C-CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	0.55(s) [6H] 0.97(t) [6H], $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz 3.50(q) [4H]	35.8	182 (85) [95]	1690 $\nu(\text{C}=\text{O})$ (a)
16	2,3,5,6-Tetrahy- dro-3-isopropyl- 2,5,6-trimethyl- 4 <i>H</i> -1,3,5,2,6- oxadiazadibo- rin-4-on	B-CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-CH <sub>3</sub> CH	0.22(s) [3H], 0.53(s) [3H] 1.36(d) [6H], $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz 2.88(s) [3H] 3.52-3.97 (br) [1H]	35.6		1700 $\nu(\text{C}=\text{O})$ (a)
17	3- <i>n</i> -Butyl-2,3,5,6- tetrahydro- 2,5,6-trimethyl- 4 <i>H</i> -1,3,5,2,6- oxadiazadibo- rin-4-on	B-CH <sub>3</sub> N-CH <sub>3</sub> <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0.19(s) [3H], 0.50(s) [3H] 2.93(s) [3H] 0.70-1.85(br), 3.60-3.92 (br) [9H]	35.8		1700 $\nu(\text{C}=\text{O})$ (a)
18	2,6-Di- <i>n</i> -butyl- 2,3,5,6-tetrahy- dro-3,5-dime- thyl-4 <i>H</i> - 1,3,5,2,6-oxa- diazadiborin- 4-on	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N-CH <sub>3</sub>	0.66-1.73 (br) [18H] 2.95(s) [6H]	36.1		1690 $\nu(\text{C}=\text{O})$ (a)
19	3,5-Diethyl- 2,3,5,6-tetra- hydro-2,6- diphenyl-4 <i>H</i> - 1,3,5,2,6-oxa- diazadiborin- 4-on	C-CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1.00(t) [6H], $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz 3.36(q) [4H] 7.17-7.58 (br) [10H]	34.7		1705 $\nu(\text{C}=\text{O})$ (a)
20	3,5-Diethyl- 2,3,5,6-tetra- hydro-2,6- diphenyl-4 <i>H</i> - 1,3,5,2,6-thia- diazadiborin- 4-thion	C-CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1.28(t) [6H], $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz 4.00(q) [4H] 7.08-7.60 (br) [10H]	42.5		
21	3,5-Diethyl- 2,3,5,6-tetra- hydro-2,6-dime- thyl-4 <i>H</i> - 1,3,5,2,6-thia- diazadiborin- 4-thion	B-CH <sub>3</sub> C-CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	0.63(s) [6H] 1.22(t) [6H], $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz 4.08(q) [4H]	47.3	214 (90)	

Tab. 1 (Fortsetzung)

Nr.	Name	$\delta$ $^1\text{H}$	NMR	$\delta$ $^{11}\text{B}$	MS, $m/e$ $M^+$ (%, rel. Int.) [Basionis]	IR, $\text{cm}^{-1}$ (a) Kap. (b) Anreicherung in Kel-F/Nujol
22	3,5-Di- <i>n</i> -butyl- 2,3,5,6-tetra- hydro-2,6- dimethyl-4 <i>H</i> - 1,3,5,2,6-thia- diazadiborin- 4-thion	B-CH <sub>3</sub> <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0.62(s) [6H] 0.73-2.03(br), 3.77-4.23 (br) [18H]	53.0		
23	2,6-Di- <i>n</i> -butyl- 2,3,5,6-tetra- hydro-3,5- dimethyl-4 <i>H</i> - 1,3,5,2,6-thia- diazadiborin- 4-thion	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N-CH <sub>3</sub>	0.67-1.77 (br) [18H] 3.15(s) [6H]	49.0	270 (15) [212]	
24	2,6-Di- <i>n</i> -butyl- 3,5-diethyl- 2,3,5,6-tetra- hydro-4 <i>H</i> - 1,3,5,2,6-thia- diazadiborin- 4-thion	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , C-CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	0.63-2.90 (br) [24H] 4.05(q) [4H], $^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$	54.7		
25	3,5-Dicyclohexyl- 2,3,5,6-tetra- hydro-2,6- dimethyl-4 <i>H</i> - 1,3,5,2,6-thia- diazadiborin- 4-thion	B-CH <sub>3</sub> <i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	0.48(s) [6H] 0.63-2.28 (br) [22H]	55.0		
26	2,3,4,5-Tetrahy- dro-1,2,3,4,5- pentamethyl- 1,3,5,2,4-triaza- diborin-6(1 <i>H</i> )- on	B-CH <sub>3</sub> N-CH <sub>3</sub>	0.27(s) [6H] 2.95(s) [3H], 3.12(s) [6H]	32.7	167 (100) [167]	1660 $\nu(\text{C}=\text{O})$ (a)
27	1,3,5-Triethyl- 2,3,4,5-tetrahy- dro-2,4-di- phenyl-1,3,5, 2,4-triazadi- borin-6(1 <i>H</i> )-on	C-CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1.22(t) [6H], $^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$ ; 1.17(t) [3H], $^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$ 3.97(q) [4H], 3.85(q) [2H] 7.17-7.58 (br) [10H]	35.7		1670 $\nu(\text{C}=\text{O})$ (b)
28	1,3,5-Triethyl- 2,3,4,5-tetrahy- dro-2,4-dime- thyl-1,3,5,2,4- triazadiborin- 6(1 <i>H</i> )-thion	B-CH <sub>3</sub> C-CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	0.56(s) [6H] 1.15(t) [6H], $^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$ ; 1.10(t) [3H], $^3J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$ 3.28(q) [4H], 3.21(q) [2H]	35.7		

Tab. 1 (Fortsetzung)

Nr.	Name	$\delta$ $^1\text{H}$	NMR	$\delta$ $^{11}\text{B}$	MS, $m/e$ $\text{M}^+$ (%, rel. Int.) [Basionis]	IR, $\text{cm}^{-1}$ (a) Kap. (b) Anreicherung in Kel-F/Nujol
29	2,3,4,5-Tetrahydro-1-isopropyl-2,4,5-trimethyl-1,3,5,2,4-triazadiborin-6(1 <i>H</i> )-on	B-CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH N-CH <sub>3</sub>	0.20(s) [3H], 0.50(s) [3H] 1.13(d) [6H], $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz 3.48-3.95 (br) [1H] 2.95(s) [3H]	36.6		1635 $\nu(\text{C}=\text{O})$ (a) 3380 $\nu(\text{N}-\text{H})$
30	1,5-Diethyl-2,3,4,5-tetrahydro-2,4-diphenyl-1,3,5,2,4-triazadiborin-6(1 <i>H</i> )-thion	C-CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1.12(t) [6H], $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz 3.25(q) [4H] 7.10-7.83 (br) [10H]	35.5		3380 $\nu(\text{N}-\text{H})$ (a)
31	2,3,5,6-Tetrahydro-3,5-dimethyl-2,6-diphenyl-4 <i>H</i> -1,3,5,2,6-oxadiazadiborin-4-on	N-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2.95(s) [6H] 7.01-7.65 (br) [10H]	35.2		1695 $\nu(\text{C}=\text{O})$ (a)
32	2- <i>n</i> -Butyl-2,3,5,6-tetrahydro-3,5-dimethyl-6-phenyl-4 <i>H</i> -1,3,5,2,6-oxadiazadiborin-4-on	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.67-1.78 (br) [9H] 2.92(s) [6H] 7.03-7.78 (br) [5H]	34.9	258 (20)	1690 $\nu(\text{C}=\text{O})$ (a)
33	2,6-Bis(dimethylamino)-3,5-diethyl-2,3,5,6-tetrahydro-4 <i>H</i> -1,3,5,2,6-oxadiazadiborin-4-on	C-CH <sub>3</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	1.17(t) [6H], $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz 2.77(s) [12H] 3.50(q) [4H]	22.3		1680 $\nu(\text{C}=\text{O})$ (b)
34	2,6-Bis(dimethylamino)-2,3,5,6-tetrahydro-3,5-dimethyl-4 <i>H</i> -1,3,5,2,6-oxadiazadiborin-4-on	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-CH <sub>3</sub>	2.73(s) [12H] 2.97(s) [6H]	23.4	212 (80) [44]	1680 $\nu(\text{C}=\text{O})$ (b)
35	2,3,5,6-Tetrahydro-2,3,6-trimethyl-5-phenyl-4 <i>H</i> -1,3,5,2,6-oxadiazadiborin-4-on	B-CH <sub>3</sub> N-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.20(s) [3H], 0.56(s) [3H] 2.97(s) [3H] 6.83-7.50 (br) [5H]	37.1	216 (40) [117]	1705 $\nu(\text{C}=\text{O})$ (b)

Tab. 1 (Fortsetzung)

Nr.	Name	$\delta$ $^1\text{H}$	NMR	$\delta$ $^{11}\text{B}$	MS, $m/e$ $\text{M}^+$ (%, rel. Int.) [Basision]	IR, $\text{cm}^{-1}$ (a) Kap. (b) Anreicherung in Kel-F/Nujol
36	3-Ethyl-2,3,5,6-tetrahydro-2,5,6-trimethyl-4 <i>H</i> -1,3,5,2,6-oxadiazadiborin-4-on	B-CH <sub>3</sub> C-CH <sub>3</sub> N-CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	0.23(s) [3H], 0.53(s) [3H], 1.13(t) [3H], $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz 2.95(s) [3H] 3.42(q) [2H]	36.9	168 (90) [96]	1700 $\nu(\text{C}=\text{O})$ (a)
37	2,3,4,5-Tetrahydro-1,2,3,4-tetramethyl-5-phenyl-1,3,5,2,4-triazadiborin-6(1 <i>H</i> )-on	B-CH <sub>3</sub> N-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.18(s) [3H], 0.62(s) [3H], 2.92(s) [3H], 3.05(s) [3H], 6.65-7.52 (br) [5H]	39.3	229 (80) [228]	1670 $\nu(\text{C}=\text{O})$ (b)
38	1,3-Diethyl-2,3-dihydro-2,5-dimethyl-1,3,5,2-triazaborin-4,6-(1 <i>H</i> ,5 <i>H</i> )-dion	B-CH <sub>3</sub> C-CH <sub>3</sub> N-CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	0.63(s) [3H] 1.08(t) [6H], $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz 2.72(s) [3H] 3.50-4.00 (br) [4H]	35.5	197 (100) [197]	1675 $\nu(\text{C}=\text{O})$ (b)
39	2,3-Dihydro-1,3,5-trimethyl-2-phenyl-1,3,5,2-triazaborin-4,6-(1 <i>H</i> ,5 <i>H</i> )-dion	N-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2.90(s) [6H], 3.33(s) [3H], 7.27-7.53 (br) [5H]	35.0	231 (50) [230]	1670 $\nu(\text{C}=\text{O})$
40	3- <i>n</i> -Butyl-2,3,5,6-tetrahydro-2,5,6-trimethyl-4 <i>H</i> -1,3,5,2,6-oxadiazadiborin-4-on	B-CH <sub>3</sub> <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N-CH <sub>3</sub>	0.18(s) [3H], 0.46(s) [3H] 0.70-1.67(br), 3.03-3.55 (br) [9H] 2.88(s) [3H]	36.4		1700 $\nu(\text{C}=\text{O})$ (a)
41	1,5-Di- <i>n</i> -butyl-2,3-dihydro-2,3-dimethyl-1,3,5,2-triazaborin-4,6(1 <i>H</i> ,5 <i>H</i> )-dion	B-CH <sub>3</sub> <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N-CH <sub>3</sub>	0.13(s) [3H] 0.55-1.72(br), 2.72-3.55 (br) [18H] 2.68(s) [3H]	36.7		1670 $\nu(\text{C}=\text{O})$ (a)
42	1-(2,6-Dimethylphenyl)-3,5-diethyl-2,3,4,5-tetrahydro-2,4-dimethyl-1,3,5,2,4-triazadiborin-6(1 <i>H</i> )-thion	B-CH <sub>3</sub> C-CH <sub>3</sub> <i>o</i> -CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	0.12(s) [3H], 0.73(s) [3H] 1.25(t) [6H], $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz 2.05(s) [6H] 4.30(q) [4H] 6.96-7.28 (br) [3H]	34.2		



Tab. 1 (Fortsetzung)

Nr.	Name	$\delta$ $^1\text{H}$	NMR	$\delta$ $^{11}\text{B}$	MS, $m/e$ $M^+$ (%, rel. Int.) [Basision]	IR, $\text{cm}^{-1}$ (a) Kap. (b) Anreicherung in Kel-F/Nujol
43	<i>N</i> ,3-Bis(2,6-dimethylphenyl)-5-ethyl-2,3,4,5-tetrahydro-2,4-dimethyl-6 <i>H</i> -1,3,5,2,4-thiadiazaborin-6-imin	B-CH <sub>3</sub> C-CH <sub>3</sub> <i>o</i> -CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.35(s) [3H], 0.35(s) [3H], 1.32(t) [3H], $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz 2.10(s) [12H] 4.35(q) [2H] 7.05-7.25 (br) [6H]	C-B $\overset{\text{N}}{\text{N}}$ 32.6 I C-B $\overset{\text{N}}{\text{S}}$ 54.1 II I:II $\approx$ 1:1	377 (40) [362]	1620 $\nu(\text{C}=\text{N})$ (a) und 1650
44	<i>N</i> , <i>O</i> -Bis(di- <i>n</i> -butylboryl)- <i>N</i> , <i>N</i> ', <i>N</i> ''-trime-thylisobiuret	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N-CH <sub>3</sub>	0.10-1.62 (br) [36H] 2.61(s) [3H], 2.92(s) [3H], 3.12(s) [3H]	55.5		1700 $\nu(\text{C}=\text{N})$ (a)
45	<i>N</i> , <i>O</i> -Bis(diisopropylboryl)- <i>N</i> , <i>N</i> ', <i>N</i> ''-trime-thylisobiuret	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-CH <sub>3</sub> CH	0.67-0.95 (br) [24H] 2.68(s) [3H], 3.00(s) [3H], 3.13(s) [3H] 3.52-4.22 (br) [4H]	51.6	kein $M^+$ ; [183]	1720 $\nu(\text{C}=\text{N})$ (a)

Tab. 2. Präparative Daten von 1-45

Ver- bindung (Typ)	Summenformel (Molmasse)	Sdp. (°C/0.002 mbar) Schmp. (°C)		C	Analyse			Ausb. g (%)
				H	B	N		
1	C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> BN <sub>2</sub> O (171.1)	35	Ber. 56.17 Gef. 56.52	11.19 11.29	6.32 6.70	16.38 17.01	19.5 (76) <sup>a</sup>	
2	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> BN <sub>2</sub> O (142.0)	42-48	Ber. 50.75 Gef. 51.06	10.65 11.78			16.4 (77) <sup>a</sup>	
3	C <sub>10</sub> H <sub>23</sub> BN <sub>2</sub> O (198.1)	52	Ber. 60.62 Gef. 61.21	11.70 12.08			25 (84) <sup>a</sup>	
4	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> BN <sub>2</sub> O (226.2)	78	Ber. 63.72 Gef. 64.42	12.03 12.24	4.78 4.97		25 (74) <sup>a</sup>	
5	C <sub>10</sub> H <sub>23</sub> BN <sub>2</sub> O (198.1)	42-45	Ber. 60.62 Gef. 61.51	11.70 12.05	5.45 5.30	14.14 13.97	10.9 (73) <sup>a</sup>	
6	C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> BN <sub>2</sub> O (171.1)	46	Ber. 56.17 Gef. 55.80	11.19 10.95	6.32 6.38		20.6 (80) <sup>a</sup>	
7	C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> BN <sub>2</sub> S (186.1)	70	Ber. 51.63 Gef. 52.57	10.29 10.40		15.05 15.15	23 (82) <sup>a</sup>	
8	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> BN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (183.0)	52-54	Ber. 65.62 Gef. 64.95	7.71 7.80	5.91 6.05		8.5 (62)	
9	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> BN <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (254.1)	150 Schmp. 220-223	Ber. 47.27 Gef. 47.54	7.54 7.81			2.5 (19)	
10	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (153.8)	35	Ber. 39.05 Gef. 40.12	7.86 8.04	14.06 14.26	18.22 18.56	6.8 (59) <sup>b</sup>	

Tab. 2 (Fortsetzung)

Ver- bindung (Typ)	Summenformel (Molmasse)	Sdp. (°C/0.002 mbar) Schmp. (°C)		Analyse				Ausb. g (%)
				C	H	B	N	
11	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> BN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (169.0)	60 Schmp. 80 – 83	Ber. Gef.	42.65 43.18	7.16 7.17			18.6 (73) <sup>c)</sup>
12	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> BN <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (226.0)	140 Schmp. 205 – 208	Ber. Gef.	42.51 42.76	6.69 6.75			2.8 (25)
13	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> BN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (253.2)	107 Schmp. 75 – 76	Ber. Gef.	56.89 57.25	9.55 10.05	4.27 4.16		6.8 (36)
14	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (277.9)	Sublimation bei 140 Schmp. 82 – 84	Ber. Gef.	64.83 65.27	5.80 6.04		10.08 10.12	35 (86)
15	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (181.8)	33	Ber. Gef.	46.23 45.75	8.87 8.92			10.6 (79)
16	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (181.8)	49	Ber. Gef.	46.23 46.43	8.87 9.05			10.4 (76)
17	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (195.7)		Ber. Gef.	49.09 50.01	9.19 9.40			11.5 (78)
18	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (237.9)	88 – 94	Ber. Gef.	55.53 55.75	10.17 11.27			14.5 (81)
19	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (306.0)	105	Ber. Gef.	66.73 67.23	6.59 6.81	7.07 7.17		8.5 (48)
20	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (338.1)	150	Ber. Gef.	60.39 60.56	5.96 6.12			14.1 (56)
21	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (214.0)	68 – 78	Ber. Gef.	39.29 40.15	7.54 7.65	10.10 10.03	13.09 14.01	10.1 (63)
22	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (270.1)	90 – 95	Ber. Gef.	48.92 49.15	8.96 9.25			15.7 (78)
23	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (270.1)	145	Ber. Gef.	48.92 49.15	8.96 9.12			13.8 (68)
24	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (298.1)	120 – 125	Ber. Gef.	52.38 53.26	9.47 9.56			10.4 (47)
25	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (322.1)	125	Ber. Gef.	55.93 56.18	8.76 9.07			7.5 (31)
26 (A)	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> B <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O (166.8)	65	Ber. Gef.	43.20 43.40	9.06 9.28	12.96 12.75		3.6 (29)
27 (A)	C <sub>19</sub> H <sub>25</sub> B <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O (333.1)	144 Schmp. 61 – 63	Ber. Gef.	68.52 68.56	7.56 7.75		12.62 12.85	4.6 (28)
28 (A)	C <sub>9</sub> H <sub>21</sub> B <sub>2</sub> N <sub>3</sub> S (224.6)	92	Ber. Gef.	48.00 47.54	9.33 9.45			5.8 (30)
29 (B)	C <sub>7</sub> H <sub>17</sub> B <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O (180.6)		Ber. Gef.	46.51 46.72	9.41 9.46		23.25 22.85	1.8 (12)
30 (B)	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> B <sub>2</sub> N <sub>3</sub> S (321.1)	121	Ber. Gef.	63.59 64.12	6.37 6.56			8.6 (36)
31	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (277.8)	100 Schmp. 144 – 148	Ber. Gef.	64.85 64.23	5.76 5.91			17.5 (84)
32	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (257.9)	140	Ber. Gef.	60.54 61.02	7.82 7.98	8.38 8.27	10.86 10.94	4.5 (23)
33	C <sub>9</sub> H <sub>22</sub> B <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (239.9)	126 Schmp. 44	Ber. Gef.	45.06 45.35	9.17 9.13			18.0 (70)
34	C <sub>7</sub> H <sub>18</sub> B <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (211.9)	125 Schmp. 105 – 109	Ber. Gef.	39.68 40.12	8.56 8.75	10.20 10.36		12.0 (75)

Tab. 2 (Fortsetzung)

Ver- bindung (Typ)	Summenformel (Molmasse)	Sdp. (°C/0.002 mbar) Schmp. (°C)	C	Analyse			Ausb. g (%)
				H	B	N	
35	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (215.9)	95–100 Schmp. 40–43	Ber.	55.65	6.53		4.8
			Gef.	55.78	6.47		(30)
36	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (167.8)	30	Ber.	42.94	8.41	12.88	7.5
			Gef.	43.31	8.56	13.06	16.72 (59)
37 (A)	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> B <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O (228.9)	130 Schmp. 64–68	Ber.	57.72	7.48	9.44	10.5
			Gef.	58.04	7.56	9.56	(61)
38	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> BN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (196.9)	59–61 Schmp. 40–43	Ber.	48.79	8.13		4.5
			Gef.	49.12	8.15		(30)
39	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> BN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (231.1)	130 Schmp. 105–106	Ber.	57.18	6.11		24.5
			Gef.	57.32	6.18		(71)
40	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (195.9)	40	Ber.	49.06	9.26		3.8
			Gef.	49.27	9.46		(26)
41	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> BN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (253.2)	70	Ber.	59.63	9.55		9.6
			Gef.	56.42	9.51		(51)
42	C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> B <sub>2</sub> N <sub>3</sub> S (301.1)	105–110	Ber.	59.84	8.37		13.95 4.6
			Gef.	59.54	8.44		13.81 (20)
43	C <sub>21</sub> H <sub>29</sub> B <sub>2</sub> N <sub>3</sub> S (377.2)	190–210	Ber.	66.87	7.74		11.14 14.2
			Gef.	66.52	7.81		10.95 (51)
44	C <sub>21</sub> H <sub>45</sub> B <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (393.2)	100	Ber.	64.14	11.53		21.2
			Gef.	63.11	11.37		(72)
45	C <sub>17</sub> H <sub>37</sub> B <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (337.1)	130	Ber.	60.56	11.06		12.5
			Gef.	61.88	12.05		(50)

a) Ausbeute bei Reaktion nach Gl. (3). – b) nach Gl. (9); – c) nach Gl. (12).

<sup>1)</sup> XXXV. Mittel.: *W. Maringgele*, *J. Organomet. Chem.* **222**, 17 (1981).

<sup>2)</sup> *W. Maringgele*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **467**, 140 (1980).

<sup>3)</sup> *W. Maringgele*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **35**, 164 (1980).

<sup>4)</sup> *Bayer A.-G.* (Erf. *K. Lang* und *F. Schubert*), US-Pat. 3 065 267 (1962) [*Chem. Abstr.* **58**, 10 236 b (1963)].

<sup>5)</sup> *M. Jokoyama* und *T. Takeshima*, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 635.

<sup>6)</sup> *A. N. Tischler* und *M. H. Tischler*, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3407.

<sup>7)</sup> *R. Appel*, *R. Kleinstück* und *K. D. Ziehn*, *Chem. Ber.* **104**, 1335 (1971).

<sup>8)</sup> *A. Finch*, *P. J. Gardner*, *E. J. Pearn* und *G. B. Watts*, *Trans. Faraday Soc.* **63**, 1880 (1967).

<sup>9)</sup> *J. E. Burch*, *W. Gerrard*, *M. Howarth* und *E. F. Mooney*, *J. Chem. Soc.* **1960**, 4916.

<sup>10)</sup> *H. Nöth* und *H. Vahrenkamp*, *J. Organomet. Chem.* **11**, 399 (1968).

<sup>11)</sup> *K. Niedenzu*, *Organomet. Chem. Rev.* **1**, 305 (1966).

<sup>12)</sup> *H. Korsching*, *Z. Naturforsch.* **1**, 219 (1946).

<sup>13)</sup> *Compagnie Française Thomson-Houston* (Erf. *J. F. Klebe*), Franz. Pat. 1.434.770 (1965) [*Chem. Abstr.* **65**, 20 163 f (1966)].

<sup>14)</sup> *W. Gerrard*, *M. F. Lappert* und *C. A. Pearce*, *J. Chem. Soc.* **1957**, 381.

<sup>15)</sup> *D. W. Aubrey*, *W. Gerrard* und *M. F. Mooney*, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1786.

<sup>16)</sup> *L. I. Zakharkin*, *O. Yu. Okhlobystin* und *B. N. Strunin*, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1962**, 2002 [*Chem. Abstr.* **58**, 9 131 h (1963)].

[334/81]