

*Journal of Organometallic Chemistry*, 110 (1976) 15–24  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## BORVERBINDUNGEN

### III \*. DARSTELLUNG UND MOLEKÜLSTRUKTUR VON TRIAZABORACYCLOOCTANEN

K.-D. MÜLLER und U.W. GERWARTH \*

*Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, Fachbereich Chemie, Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie, D-65 Mainz, Joh. Joachim Becher-Weg 24 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 29. Oktober 1975)

#### Summary

The aminoboration of phenylisocyanate or phenylisothiocyanate with 2-phenyl-1,3,2-diazaboro-cyclohexane yields under ring expansion the eight-membered B—N—C-heterocycles 2,3-diphenyl-1,3,5-triaza-2-bora-cyclooctane-4-one or 2,3-diphenyl-1,3,5-triaza-2-bora-cyclooctane-4-thione, respectively. Isomeric structures, which can appear in the insertion reaction, are discussed on the basis of spectroscopic data.

#### Zusammenfassung

Die Aminoborierung von Phenylisocyanat bzw. Phenylisothiocyanat mit 2-Phenyl-1,3,2-diazaboro-cyclohexan führt unter Ringerweiterung zu den achtgliedrigen B—N—C-Heterocyclen 2,3-Diphenyl-1,3,5-triaza-2-bora-cyclooctan-4-on bzw. 2,3-Diphenyl-1,3,5-triaza-2-bora-cyclooctan-4-thion. Zur Unterscheidung zwischen den verschiedenen Strukturisomeren, die bei der Einschubreaktion auftreten können, werden spektroskopische Daten diskutiert.

#### Einführung

Borheterocyclen mit mehr als sieben Ringgliedern finden in der Literatur bisher wenig Erwähnung [1–4]. Erst recht fehlt es an systematischen Untersuchungen ihrer Darstellungsmöglichkeiten und Eigenschaften. Eine grundsätzliche Synthesemethode ist jetzt durch die Kondensation von Aryldihydroxy-

\* I. Mitteilung: vgl. [5]; II. Mitteilung: vgl. [7].

bzw. Trialkylboranen (vorzugsweise Phenyldihydroxy- bzw. Triäthylboran) mit Di- oder Polyolen gegeben [5,6]. Als zweite Methode kommt die häufig beschriebene Aminoborierung aktiver Doppelbindungen in Betracht [1,2,7], die auch als Einschubreaktion eines Doppelbindungssystems in eine B—N-Bindung bekannt ist [8–11].

Wir benutzen diese Methode zur Synthese eines achtegliedrigen Borheterocyclus durch Ringerweiterung des 2-Phenyl-1,3,2-diazabora-cyclohexans mit Phenylisocyanat [7] und -isothiocyanat. Sowohl die Stöchiometrie der Reaktion als auch die Art des Einschubs hängen von einer Reihe von Parametern ab, wie Lewis-Acidität oder Basizität der Reaktanden, sterische Hinderung oder mögliche Umlagerungen zu besonders stabilen Endprodukten [1,9–11]. So könnte das von uns untersuchte Doppelbindungssystem  $N=C=X$  des Phenylisocyanats bzw. -isothiocyanats sowohl an der  $N=C$ -, als auch an der  $C=X$ -Doppelbindung mit einer oder beiden B—N-Bindungen des 2-Phenyl-1,3,2-diazabora-cyclohexans reagieren. Ausserdem besitzt dieser Heterocyclus zwei N—H-Bindungen, die ebenfalls von dem Doppelbindungssystem  $N=C=X$  angegriffen werden können.

## Ergebnisse und Diskussion

### Stöchiometrie der Reaktion

Die Reaktion von 2-Phenyl-1,3,2-diazabora-cyclohexan(I) mit Phenylisocyanat bzw. Phenylisothiocyanat verläuft im Molverhältnis 1:1 (Gl. 1).

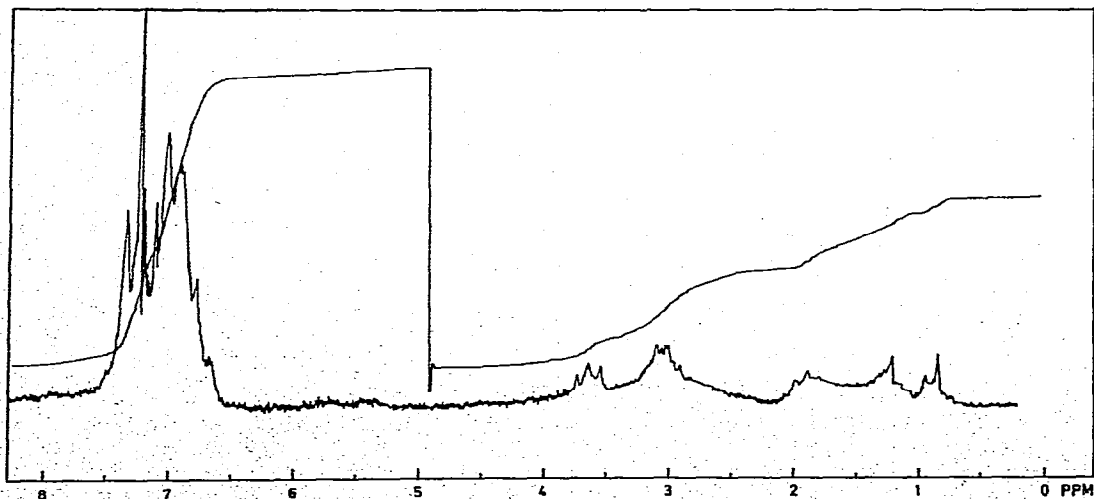
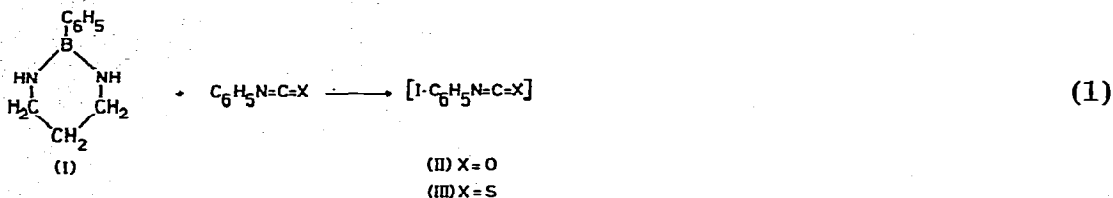


Fig. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von II in  $\text{CDCl}_3$  bei  $30^\circ\text{C}$ .

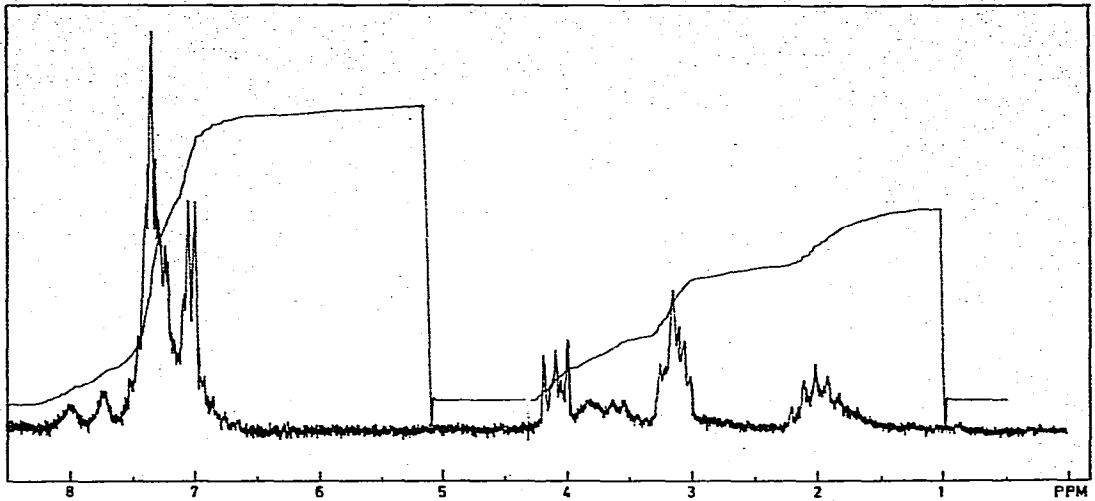
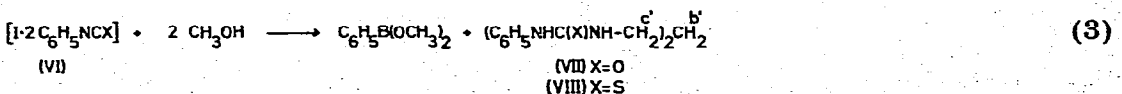
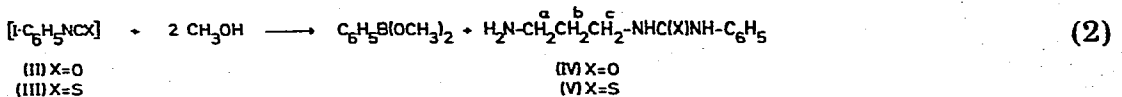


Fig. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von III in  $\text{CDCl}_3$  bei  $30^\circ\text{C}$ .

Dieses Ergebnis wurde unabhängig von der Art und Menge des Lösungsmittels (Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Reaktion in Substanz), der Reaktionsdauer (bis zu 24 h) und den vorgegebenen Molverhältnissen (bis zu dreifacher Menge an Isocyanat) erzielt. Die Zusammensetzung der Verbindungen II und III ergibt sich aus den Elementaranalysen, den massenspektrometrisch bestimmten relativen Molmassen und den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.

Ein 1:1-Produkt muss zwei Phenylringe, ein 2:1-Produkt dagegen deren drei enthalten. Daraus ergeben sich die Verhältnisse von Phenylprotonen zu Methylenprotonen zu 1.67 für das 1:1- und zu 2.5 für das 2:1-Produkt. Gefunden wurden die Verhältnisse 1.76 für II und 1.55 für III (Fig. 1 und 2).

Weiterhin muss bei der Methanolyse gemäss Gl. 2 aus II ein *N*-(3-Aminopropyl)-*N'*-phenyl-harnstoff (IV) und aus III ein *N*-(3-Aminopropyl)-*N'*-phenyl-thioharnstoff (V) entstehen. Die Bildung von IV bzw. V ist dabei unabhängig von möglichen isomeren Strukturen der gebildeten Moleküle II bzw. III (vgl. Schema 1). Das 2:1-Produkt VI dagegen würde ein *N,N'*-Bis(phenylcarbamoyl)propandiyl-diamin (VII) bzw. ein *N,N'*-Bis(phenylthiocarbamoyl)propandiyl-diamin (VIII) liefern (vgl. Gl. 3).



Da Isocyanate mit Diaminen unabhängig von den vorgegebenen Mengen nur im Molverhältnis 2:1 reagieren, misslang die direkte Synthese von IV und V. VII und VIII lassen sich dagegen aus 1,3-Diamino-propan und Phenylisocyanat [12] bzw. Phenylisothiocyanat [13] darstellen. Diese Produkte weisen im  $^1\text{H}$ -

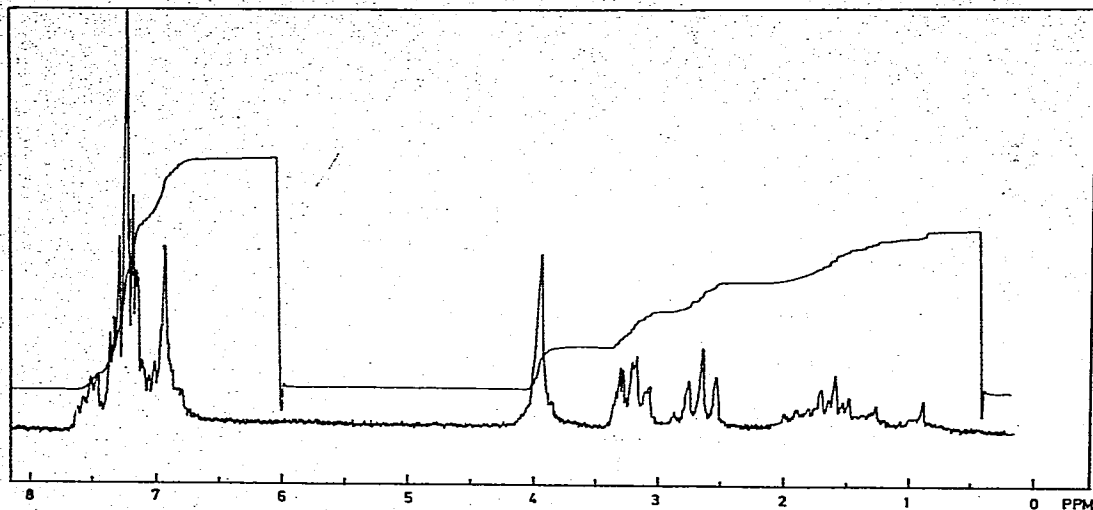


Fig. 3.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von II nach Zugabe von  $\text{CD}_3\text{OD}$  bei  $70^\circ\text{C}$ .

$\text{NMR}$ -Spektrum je ein Quintett bei 1.6 ppm ( $\text{CH}_2$ -Gruppe  $b'$  in VII und VIII) und ein Quartett bei 3.17 ppm für VII bzw. 3.69 ppm für VIII ( $\text{CH}_2$ -Gruppe  $c'$ ) im Flächenverhältnis 1:2 auf. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 1,3-Diamino-propan liegt das Resonanzsignal der mittleren  $\text{CH}_2$ -Gruppe bei 1.5 ppm und das der endständigen bei 2.75 ppm. Ähnliche Verschiebungen sind für die Methylenprotonen a und b in IV und V zu erwarten. Das Resonanzsignal von c in IV bzw. V muss dem der  $\text{CH}_2$ -Gruppe  $c'$  in VII bzw. VIII entsprechen.

Bei Zugabe von  $\text{CD}_3\text{OD}$  zur  $\text{NMR}$ -Probe der Produkte II und III erfolgte eine Auflösung der komplexen Protonenspektren in mehrere Signalgruppen (Fig. 3 und 4): (1) ein Multiplett bei 1.63 ppm für II bzw. ein Quintett bei 1.67 ppm für III, (2) ein Triplet bei 2.67 ppm für II bzw. bei 2.70 ppm für III und

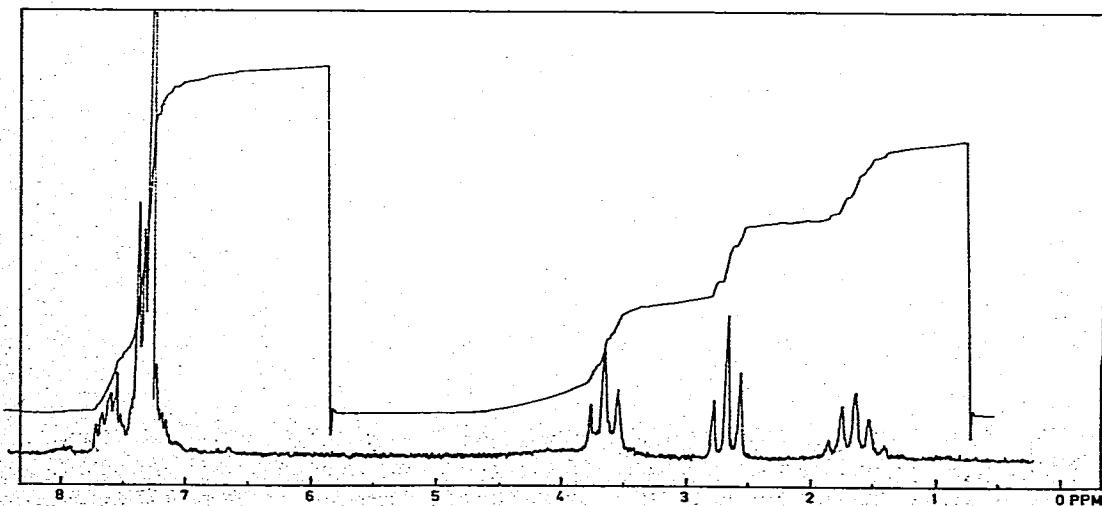


Fig. 4.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von III nach Zugabe von  $\text{CD}_3\text{OD}$  bei  $30^\circ\text{C}$ .

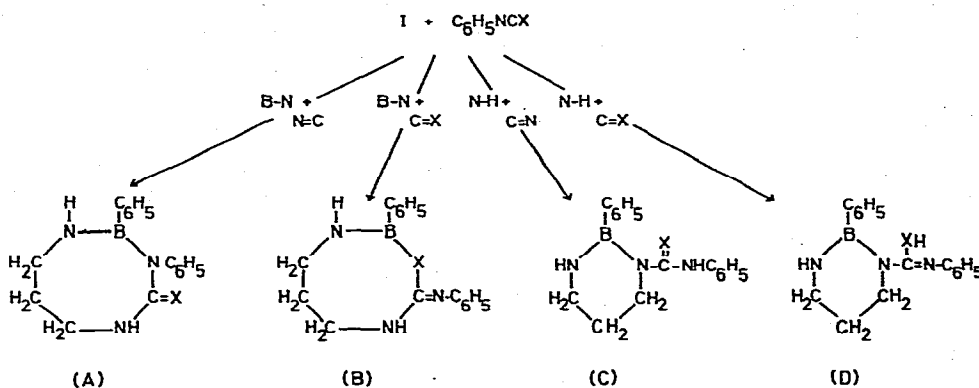
(3) ein weiteres Triplett bei 3.20 ppm für II bzw. 3.68 ppm für III mit einem Flächenverhältnis von 1:1:1.2 für II bzw. 0.97:1:1 für III.

Somit entsprechenden die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren den gemäss Gl. 2 zu erwartenden Alkoholyseprodukten IV und V.

### Zur Unterscheidung isomerer Molekülstrukturen

Sowohl die B—N—H-Gruppe als auch die N=C=X-Gruppe besitzen zwei reaktive Bindungen, die unter Ausbildung von vier isomeren Molekülstrukturen miteinander reagieren können, wobei unabhängig vom entstehenden Isomeren wahrscheinlich eine Addition eines Aminoboranstickstoffs an das C-Atom der N=C=X-Gruppe der erste Schritt ist [9].

SCHEMA 1. SCHEMA DER MÖGLICHEN REAKTIONSWEGE VON I MIT  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCX}$   
Die reagierenden Gruppen sind in die Reaktionspfeile eingezeichnet.



Die Formimidatstruktur D ist der Harnstoffstruktur C tautomer. Ein solches Tautomeriegleichgewicht liegt weitgehend auf der Seite von C. Ausserdem würde D auch an einer OH-Valenzschwingung IR-spektroskopisch zu erkennen sein [14], die jedoch nicht beobachtet werden konnte. Somit kann das Isomere D aus der Betrachtung ausgeschlossen werden.

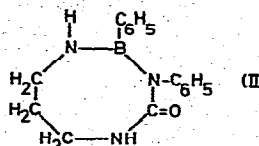
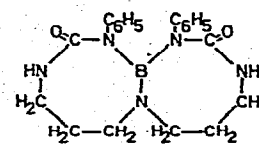
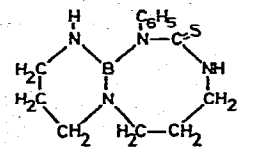
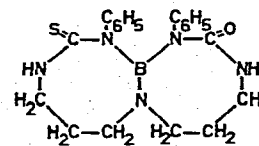
Da A und C jeweils eine Harnstoffgruppe im Molekül enthalten, wurden zur Unterscheidung zwischen diesen beiden Isomeren eine Reihe von analog substituierten Harnstoffen hergestellt und untersucht. Ein Vergleich der IR-Spektren dieser Harnstoffderivate (Nr. 1—6 in Tabelle 1) mit denen der Substanzen II und III ergibt folgendes Bild:

A und C enthalten jeweils zwei verschieden substituierte NH-Gruppen, für die man zwei NH-Valenzschwingungen IR-spektroskopisch beobachten sollte. Beide Molekülstrukturen A und C besitzen eine B—NH-Gruppe; daneben liegt in A eine  $\text{CH}_2\text{—NH—C(O)}$ -Gruppe und in C eine  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—C(O)}$ -Gruppe vor. An Hand der untersuchten Harnstoffe lässt sich der NH-Valenzschwingung einer  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—C(O)}$ -Gruppe eine Absorptionsbande bei  $3350 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  und der NH-Valenzschwingung einer  $\text{CH}_2\text{—NH—C(O)}$ -Gruppe eine Bande bei  $3290 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  zuordnen.

Verbindung II weist zwei NH-Absorptionen bei  $3380$  und  $3305 \text{ cm}^{-1}$  auf. Nimmt man die Molekülstruktur C für II an, müsste laut obiger Zuordnung die Bande bei  $3380 \text{ cm}^{-1}$  der  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—C(O)}$ -Gruppe zugewiesen werden. Dann entspräche die NH-Valenzschwingung bei  $3305 \text{ cm}^{-1}$  der B—NH-Gruppe. Die

TABELLE 1

## NH-VALENZSCHWINGUNGEN DER HARNSTOFFDERIVATE

Nr.	Substanz	$\nu(\text{NH})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )		
1	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC(O)N(CH}_3)_2$	3330		3270(sh) <sup>a</sup> Nujol
2	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC(O)N(C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{CH}_2$	3330		KBr
3	$(\text{CH}_3)_3\text{CNHC(O)N(CH}_3)_2$		3270	Nujol
4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC(O)NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	3370	3300	3260(sh) Nujol
5	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC(O)NHCH}_2]_2\text{CH}_2$	3330	3300	3260(sh) Nujol
6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC(O)NH(CH}_2)_3\text{N(n-C}_4\text{H}_9)_2$	3350(sh)	3310	KBr
7	2-Phenyl-1,3,2-diazabora-cyclohexan	3425		Nujol
8	 (III)	3380	3305	3270(sh) Nujol
9			3275	
10		3380	3270	
11			3300	

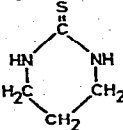
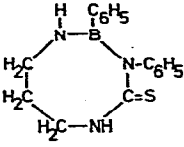
<sup>a</sup> Die schwachen Schultern bei ca.  $3265 \text{ cm}^{-1}$  sind auf assoziierte NH-Gruppen zurückzuführen [17].

NH-Valenzschwingung aller bisher untersuchten 1,3,2-Diazabora- und 1,3,2-Oxazabora-cycloalkane liegen aber in der Nähe von  $3450 \text{ cm}^{-1}$  [15,16]. Ordnet man die Schwingung bei  $3380 \text{ cm}^{-1}$  der B-NH-Gruppe in C zu, so würde andererseits die Schwingung bei  $3305 \text{ cm}^{-1}$  für die NH-Valenzschwingung einer  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-C(O)}$ -Gruppe aussergewöhnlich niedrig liegen. In Übereinstimmung mit der bei den Vergleichsprodukten Nr. 1–6 getroffenen Einteilung lässt sich die Absorption bei  $3305 \text{ cm}^{-1}$  dagegen zwanglos der  $\text{CH}_2\text{-NH-C(O)}$ -Gruppe in A und die Absorption bei  $3380 \text{ cm}^{-1}$  der B-NH-Gruppe zuweisen.

Das Aminoborierungsprodukt III hat NH-Valenzschwingungen bei  $3350$  und  $3260 \text{ cm}^{-1}$ , woraus auch hier auf die Struktur A geschlossen werden kann. Eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen beim Übergang von der Carbonyl- zur Thiocarbonylverbindung wird auch bei den Thioharnstoffderivaten der Tabelle 2 gefunden. Obige Zuordnungen stimmen überein mit den von Fritz et al. [2]

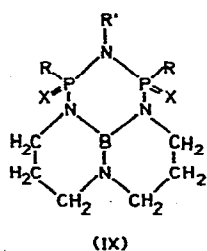
TABELLE 2

## NH-VALENZSCHWINGUNGEN DER THIOHARNSTOFFDERIVATE

Nr.	Substanz	$\nu(\text{NH})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )		
1	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}(\text{S})\text{N}(\text{CH}_3)_2$	3310		KBr
2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}(\text{S})\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2$	3280		Film [17]
3	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}(\text{S})\text{NHCH}_2]_2$	3290	3235(sh)	Nujol
4	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}(\text{S})\text{NHCH}_2]_2\text{CH}_2$	3280	3175	Hostafilon
5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}(\text{S})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	3295	3175	KBr
6		3226(sh)	3175	KBr
7	 (III)	3350	3260	Nujol

beschriebenen NH-Valenzschwingungen der Verbindungen Nr. 9–11 der Tabelle 1.

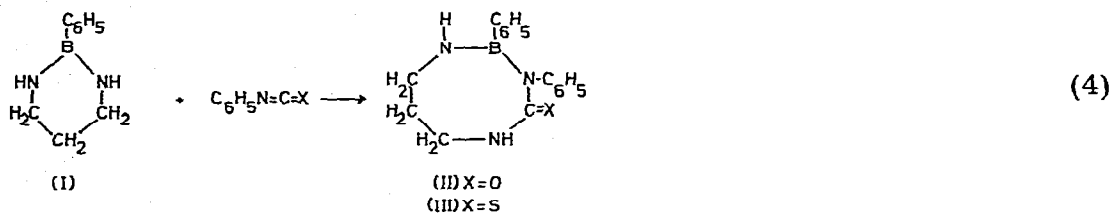
Einen weiteren Beleg für einen achtgliedrigen B–N–C-Heteroring liefern die Signalformen der  $\text{CH}_2$ -Protonen in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Triazaboracyclooctane II und III. Falls ein substituiertes Diazaboracyclohexan der Molekülstruktur C vorliegen sollte, müsste man das Grundmuster der  $\text{CH}_2$ -Resonanzsignale dieser Verbindungsklasse erhalten, das durch den Substituenten am N-Atom beeinflusst ist: Im unsubstituierten Grundmolekül besitzen die beiden N-gebundenen  $\text{CH}_2$ -Gruppen die gleiche chemische Verschiebung. Unterschiedliche Substitution muss eine verschiedene chemische Verschiebung dieser beiden Methylen-Gruppen bewirken. Den experimentellen Beweis für die Gültigkeit dieser Vorstellungen lieferten Nöth und Tinhof [18] durch ihre Untersuchungen an Triazaborabicyclo[4.4.0]decanen (IX).



In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Aminoborierungsprodukte II und III dagegen finden sich eine Vielzahl von Signalen, die im Fall II erst bei  $120^\circ\text{C}$  in  $\text{C}_6\text{D}_5\text{NO}_2$  aufgelöst werden. Ein solches Signalmuster besitzt keinerlei Ähnlichkeit mit den Kernresonanzspektren der 1,3,2-Diazabora-cycloalkane. Es gehört zu einem komplizierten Spinsystem und weist eher auf die Bildung eines Achtringes hin.

Die Unterscheidung zwischen den isomeren Achtringen A und B konnte bei der Thiocarbonylverbindung III erfolgen. Im IR-Spektrum von B müsste eine C=N-Valenzschwingung bei ca.  $1620\text{ cm}^{-1}$  als scharfe, starke Bande zu beobachten sein [19]. III besitzt in diesem Bereich lediglich eine mittelstarke, scharfe Absorption bei  $1587\text{ cm}^{-1}$ , die der C=C-Valenzschwingung in Aromaten zuzuordnen ist [19]. Das Phenylisothiocyanat reagiert also mit 2-Phenyl-1,3,2-diazaboracyclohexan zum 2,3-Diphenyl-1,3,5-triaza-2-bora-cyclooctan-4-thion (III in Gl. 4).

Für die Aminoborierung des Phenylisocyanats lässt sich eine solche Unterscheidung IR-spektroskopisch nicht eindeutig vornehmen, da bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  die Amidbanden der Harnstoffe auftreten. Diese würden eventuell vorhandene C=N-Valenzschwingungen, die für die Molekülstruktur B charakteristisch wären, überlagern oder verdecken. Das Produkt II weist bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  eine breite, sehr starke Bande mit einer Schulter bei  $1695\text{ cm}^{-1}$  auf. Von dieser Doppelbande wird angenommen, dass sie von der C=O-Valenzschwingung einer B-N-C(O)-N-Gruppe herrührt [1,8]. Aus diesem Grunde und in Analogie mit der Molekülstruktur von III bevorzugen wir die Formulierung als 2,3-Diphenyl-1,3,5-triaza-2-bora-cyclooctan-4-on (II in Gl. 4). Die Aminoborierung lässt sich demnach gemäss Gl. 4 formulieren:



Cragg et al. [1] beschrieben die Reaktion von 2 Mol Phenylisocyanat mit 1 Mol 2-Phenyl-1,3,2-diazaboracyclohexan und ordneten dem Endprodukt die Formelstruktur eines neungliedrigen Heteroringes zu. Das et al. [3] teilten dagegen mit, dass 1 Mol des Diazaboracyclohexans nur mit 1 Mol Phenylisothiocyanat, aber mit 2 Mol Chloral reagiere. Fritz et al. [2] fanden für das Triazaborabicyclo[4.4.0]decan mit Phenylisothiocyanat eine 1:1-Reaktion und mit Phenylisocyanat eine 2:1-Reaktion. Nach unseren Ergebnissen reagiert das 2-Phenyl-1,3,2-diazaboracyclohexan mit beiden Reaktionspartnern im Molverhältnis 1:1. Sterische Gründe können für dieses unterschiedliche Verhalten der B-N-Bindungen sicherlich nicht allein verantwortlich gemacht werden. Für das acyclische Phenyl-bis(dimethylamino)boran wird nämlich eine zweistufige Reaktion beschrieben, wobei in die zweite B-N-Bindung nur mit Mühe eingeschoben werden kann [20].

#### Eigenschaften der Triazaboracyclooctane

Das Triazaboracyclooctan II ist ein farbloser, glasartiger, röntgenamorpher Feststoff; III ist leicht gelb gefärbt. Beide Substanzen lassen sich nicht unzersetzt destillieren. Sie lösen sich in Chloroform, Benzol, Pyridin oder Dimethylsulfoxid und werden von protischen Lösungsmitteln gemäss Gl. 2 hydrolysiert.

In den Massenspektren der Verbindungen II und III treten die Molekülionen mit relativen Intensitäten ( $I/I(\text{Basis})$ ) von mehr als 50% auf. Beide Produkte spal-



ten im Massenspektrometer ein Proton ab. Dieser Sachverhalt folgt aus dem Vergleich der berechneten und gemessenen Isotopenverhältnisse. Bei II entsteht der Basispeak ( $m/e$  187, borhaltig) durch Eliminierung eines Bruchstückes mit  $m/e$  92, für die ein metastabiler Peak bei  $m/e$  125.4 (ber. 125.34) beobachtet wird. Der Masse 187 ordnen wir das Bruchstück  $C_6H_5B-NH-CH_2CH_2CH_2-NCO$  zu. Der Basispeak von III entspricht einem Fragment mit  $m/e$  159; dieses Bruchstück ist auch bei II sehr häufig (bis zu 95%). Es muss durch Abspaltung von  $C_6H_5NCX + H$  aus dem Molekülion entstehen. Das weitere Zerfallsmuster der Produkte II und III ähnelt weitgehend dem der 1,3,2-Diazabora-cycloalkane [21].

Das Massenspektrum von II weist bis zu einer Verdampfungstemperatur von  $100^\circ C$  keine höhere Masse als den Molekülpeak mit  $m/e$  279 auf. Bei dieser Temperatur lässt sich die Substanz im Massenspektrometer rückstandslos verdampfen. Andererseits bilden sich oberhalb von  $100^\circ C$  Zersetzungsprodukte mit höheren Massen, die bei 180 bis  $200^\circ C$  Massenzahlen bis zu  $m/e$  700 erreichen können. In einer Vergleichsprobe, die sechs Tage bei  $120^\circ C$  unter Argon getempert worden war, konnte bis  $100^\circ C$  der Molekülpeak von II mit  $m/e$  279 nicht nachgewiesen werden. Oberhalb dieser Temperatur wurde wieder das Zersetzungsspektrum registriert.

Eine erste thermische Analyse ergab, dass das Triazaboracyclooctan II bei  $T \geq 130^\circ C$  einer Umwandlung unterliegt. Es werden mehrere sehr stark überlappte Teilstufen mit stossartigen, endothermen Gewichtsverlusten registriert, die typisch für die Zersetzung von Polymeren sind. Der Schmelzpeak zeichnet sich in der Differential-Thermoanalyse zwischen  $110$  und  $150^\circ C$  deutlich ab. Von einer quantitativen Auswertung wurde abgesehen, da dieses Signal von den Temperatureffekten der beginnenden pyrolytischen Polymerisation überlagert wird.

## Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden mit einem Leitz-Gitterspektrographen III-G, die Massenspektren am Atlas CH 4 und die  $^1H$ -NMR-Spektren am Varian A 60 gegen TMS intern aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen werden in  $\delta$  angegeben. Die simultane DTA-TG-DTG wurde von der Fa. Mettler Instrumente AG, Zürich, in He-Atmosphäre unter Normaldruck mit dem Thermoanalyzer TA 2 durchgeführt, wobei die Einwaagen direkt im Gerät erfolgten.

Bei der Darstellung der Triazaboracyclooctane II und III sind alle Operationen unter Feuchtigkeitsausschluss in einer Schutzgasatmosphäre auszuführen.

**2,3-Diphenyl-1,3,5-triaza-2-bora-cyclooctan-4-on(II):** 0.0575 Mol 2-Phenyl-1,3,2-diazabora-cyclohexan werden in 200 ml Benzol gelöst und unter Rühren mit einer Lösung der äquimolaren Menge Phenylisocyanat in 50 ml Benzol versetzt. Nach Abklingen der exothermen Reaktion und sechsständigem Kochen unter Rückfluss können etwaige Hydrolyseprodukte abfiltriert werden. Aus dem klaren Filtrat kann man das glasartige Produkt (II) mit Pentan fällen, das Produkt abzentrifugieren und bei Raumtemperatur im Vakuum bei  $10^{-4}$  Torr von den Lösungsmitteln befreien. Gesamtausbeute bis zu 85% d. Th.; Elementaranalyse: Gef.: C, 68.4; H, 6.3; N, 14.8.  $C_{16}H_{18}BN_3O$  ber.: C, 68.8; H, 6.5; N, 15.05%.

**2,3-Diphenyl-1,3,5-triaza-2-bora-cyclooctan-4-thion (III):** 0.02 mol 2-Phenyl-

1,3,2-diazaborna-cyclohexan werden in 50 ml  $\text{CCl}_4$  gelöst und unter Rühren mit 0.02 Mol Phenylisothiocyanat versetzt. Anschliessend wird 3 h unter Rückfluss erhitzt, das Lösungsmittel abgezogen und das als Rückstand erhaltene Produkt III bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Ausbeute ca. 90% d. Th.; Elementaranalyse: Gef.: C, 63.9; H, 6.3; N, 13.6.  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{BN}_3\text{S}$  ber.: C, 65.1; H, 6.1; N, 14.2%.

Die Harnstoffderivate wurden aus den entsprechenden Aminen und Phenylisocyanat, t-Butylisocyanat bzw. Phenylisothiocyanat in benzolischer oder alkoholischer Lösung dargestellt, aus geeigneten Lösungsmitteln ( $\text{CHCl}_3$ , Äthanol, Eisessig) umkristalliert und durch Elementaranalysen, IR-Spektren,  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren und Massenspektren identifiziert. Zur Herstellung des 2-Phenyl-1,3,2-diazaborna-cyclohexans vergl. [7].

## Dank

Diese und die vorhergehenden Arbeiten wurden erst durch grosszügige Chemikalienspenden ermöglicht, die der Fonds der Chemischen Industrie vermittelte. Insbesondere danken wir der BASF A.G. und den Chemischen Werken Hüls.

## 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 M.K. Das, P.G. Harrison und J.J. Zuckerman, Inorg. Chem., 10 (1971) 1092.
- 4 B.M. Mikhailov und V.F. Pozdnev, Probl. Organ. Sintez, Akad. Nauk. SSSR, Otd. Obshch. i. Teklin. Khim., (1965) 220.
- 5 U.W. Gerwarth und W. Weber, Syn. React. Inorg. Met. Org. Chem., 5 (1975) 175.
- 6 W. Dahlhoff, R. Köster, Justus Lieb. Ann. Chem., (1975) 1625.
- 7 U.W. Gerwarth und K.-D. Müller, J. Organometal. Chem., 96 (1975) C33.
- 8 R.H. Cragg und M.F. Lappert, Adv. Chem. Ser., 42 (1964) 220.
- 9 R.H. Cragg, M.F. Lappert, H. Nöth, P. Schweizer und B.P. Tilley, Chem. Ber., 100 (1967) 2377.
- 10 G. Abeler, H. Nöth und H. Schick, Chem. Ber., 101 (1968) 3981.
- 11 H. Nöth und P. Schweizer, Chem. Ber., 102 (1969) 161.
- 12 S.R. Aspinall, J. Amer. Chem. Soc., 63 (1941) 2843.
- 13 E. Lellmann und E. Würthner, Justus Lieb. Ann. Chem., 228 (1885) 199.
- 14 J.G. Noltes und M.J. Janssen, J. Organometal. Chem., 1 (1964) 346.
- 15 K. Niedenzu und C.D. Miller, Fortschr. Chem. Forsch., (1970) 191.
- 16 R.H. Cragg und A.F. Weston, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1975) 93.
- 17 A.M. Buswell, K.F. Krebs und W.H. Rodebush, J. Phys. Chem., 44 (1940) 1126.
- 18 H. Nöth und W. Tinhof, Chem. Ber., 107 (1974) 3806.
- 19 J.G. Noltes, Rec. Trav. Chim. Pays Bas., 84 (1965) 799.
- 20 H. Beyer, J.W. Dawson, H. Jenne und K. Niedenzu, J. Chem. Soc., (1964) 2115.
- 21 R.H. Cragg und A.F. Weston, J. Organometal. Chem., 67 (1974) 161.