

Preliminary communication

DARSTELLUNG EINES NEUEN ACHTGLIEDRIGEN B—N—C-HETERORINGES

U.W. GERWARTH* und K.-D. MÜLLER

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

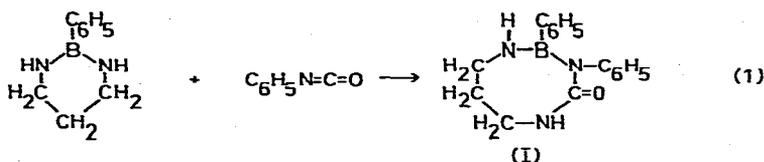
(Eingegangen den 25. Juni 1975)

Summary

2-Phenyl-1,3,2-diazaboracyclohexane reacts with phenylisocyanate by an insertion reaction leading to an eight-membered B—N—C-heterocycle.

Über Bor-Heterocyclen mittlerer Grösse, die eine NBN-Gruppe enthalten, berichteten bisher nur Cragg [1] und Niedenzu [2]. Nach Niedenzu [3] sind nämlich solche 1,3,2-Diazabora-cycloalkane mit $8 \leq n \leq 12$ Ringgliedern auf Grund sterischer Spannung z.B. durch Umaminierung [4] nicht zugänglich.

Wir haben die Aminoborierung eines ungesättigten Systems an der Reaktion von Phenylisocyanat mit 2-Phenyl-1,3,2-diazabora-cyclohexan* untersucht und dabei das 2,3-Diphenyl-1,3,5-triaza-2-bora-cyclooctan-4-on (I) in exothermer Reaktion gemäss Gleichung 1 erhalten.



Nach ersten Ergebnissen eignen sich auch andere Doppelbindungssysteme wie $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{C}=\text{S}$ und CS_2 für diese Umsetzung.

Die Identifizierung des in hoher Ausbeute anfallenden Triazaboracyclooctans I gelang mit Hilfe der Elementaranalyse, der IR- und Massenspektren. I weist im Gegensatz zum 1,3,2-Diazabora-cyclohexan zwei NH-Valenzschwingungen bei 3380 und 3305 cm^{-1} auf. Beim Ausgangsmaterial liegt die NH-Valenzschwingung dagegen bei 3460 cm^{-1} . Im Massenspektrum von I entspricht die höchste registrierte Masse dem Molekülpeak M^+ mit $m/e = 279$. Einzelne Molekülfragmente

*Zur Nomenklatur siehe Ref. 5.

können zugeordnet werden, u.a. der doppelt ionisierte Molekülpeak M^{2+} ; die berechneten und gemessenen Isotopenverteilungen stimmen überein.

Das Triazaboracyclooctan I ist ein farbloser, glasartiger, amorpher Feststoff, der sich in Chloroform, Benzol, Pyridin oder Dimethylsulfoxid löst. Durch Wasser oder protische Lösungsmittel wird I sofort zu den entsprechenden Phenylboranen und dem *N*-(3-Aminopropyl)-*N'*-phenylharnstoff ($H_2NCH_2CH_2CH_2NHC(O)NH-C_6H_5$) zersetzt.

Für die Ausgangssubstanz 2-Phenyl-1,3,2-diazabora-cyclohexan fanden wir, dass sie sich bequem in hohen Ausbeuten durch Kondensation von Phenyl-dihydroxiboran mit 1,3-Diamino-propan darstellen lässt, wenn man das entstehende Wasser mit Toluol azeotrop abdestilliert. Das so hergestellte Produkt stimmt in Schmelztemperatur, Siedetemperatur und 1H -NMR-Spektrum (in CCl_4 gelöst, gegen TMS intern; Varian A60) mit der durch Umaminierung erhaltenen Substanz [6] überein.

Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden mit einem Leitz-Gitterspektrographen III-G, die Massenspektren am Atlas CH4 aufgenommen.

Bei der Herstellung des Triazaboracyclooctans I sind alle Operationen unter Feuchtigkeitsausschluss in einer Schutzgasatmosphäre auszuführen: 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 Triazaboracyclooctan I mit Pentan fällen, das dann abzentrifugiert und bei Raumtemperatur im Vakuum bei 10^{-4} Torr getrocknet wird. Eine Erhöhung der Ausbeute lässt sich nach dem Abzentrifugieren durch Einengen der Mutterlauge erzielen. Gesamtausbeute bis zu 85% d.Th.; Elementaranalyse: Gef.: C, 68.4, H, 6.3; N, 14.8. $C_{16}H_{18}N_3OB$ ber.: C, 68.8; H, 6.5; N, 15.05%.

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

1. R.H. Cragg, M.F. Lappert und B.T. Tilley, J. Chem. Soc., (1964) 2108.
2. P. Fritz, K. Niedenzu und J.W. Dawson, Inorg. Chem., 4 (1965) 886.
3. K. Niedenzu und C.D. Miller, Fortschr. Chem. Forsch., 15 (1970) 191.
4. H. Nöth, Z. Naturforsch. B, 16 (1961) 470.
5. U.W. Gerwarth, Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungsband 8. Aufl., Bd. 13, Borverbindungen, Teil 1, Seite 89.
6. K. Niedenzu, P. Fritz und J.W. Dawson, Inorg. Chem., 3 (1964) 1077.