

UMSETZUNGEN VON METALL- UND METALLOIDVERBINDUNGEN MIT MEHRFUNKTIONELLEN MOLEKÜLEN

XXXV *. CYCLISCHE UREIDOBORANE

WALTER MARINGGELE *

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen, Tammannstrasse 4, D-3400
 Göttingen (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 15. Juni 1981)

Summary

Reactions of *N,N'*-diorganylureas and *N,N'*-diorganylthioureas, respectively, with halo-organylboranes lead to hydrogen halide and mixtures of two reaction products. The mixtures consist of 1,3,5-triaza-2-boracyclohexane-dione-4,6 and -dithione-4,6 (A), and 1,3,5-triaza-2,6-dibora-cyclohexanone-4 and -thione-4 (B), respectively. In the case of II and V 1-oxa-3,5-diaza-2,6-dibora-cyclohexanone-4 is obtained as a by-product. Further by-products are in the case of the reaction of *N,N'*-dimethylthiourea with trihaloboranes 1,3,5-trimethyl-2,4,6-trihaloborazines and in the synthesis of XIX cyclohexylisothiocyanate. Halo-boranes split the *N,N'*-diorganylureas and *N,N'*-diorganylthioureas partially into isocyanate and isothiocyanate and primary amine. This explains the formation of the above-mentioned heterocycles A and B. XXII–XXVII exist, as indicated by $\nu(\text{C}=\text{N})$ in their infrared spectra and by the ^{11}B NMR spectra, as 6-organylimino-1-thia-3,5-diaza-2,4-diboracyclohexanes. The compounds are characterized analytically and spectroscopically (NMR: ^1H , ^{11}B ; MS; IR).

Zusammenfassung

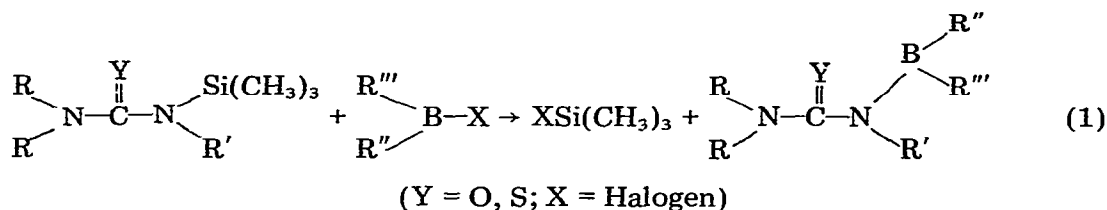
Die Reaktion von *N,N'*-Diorganylharnstoffen bzw. *N,N'*-Diorganylthioharnstoffen mit Halogenorganylboranen führt unter Abspaltung von Halogenwasserstoff zu einem Gemisch zweier Reaktionsprodukte. Es sind dies das 1,3,5-Triaza-2-bora-cyclohexan-dion-4,6 (A) bzw. -dithion-4,6 (A') und das 1,3,5-Triaza-2,6-dibora-cyclohexan-on-4 (B) bzw. -thion-4 (B'). Als Nebenprodukte wurden bei II und V 1-Oxa-3,5-diaza-2,6-dibora-cyclohexanone-4, im Falle der

* Für XXXIV. Mitteilung siehe Lit. 1.

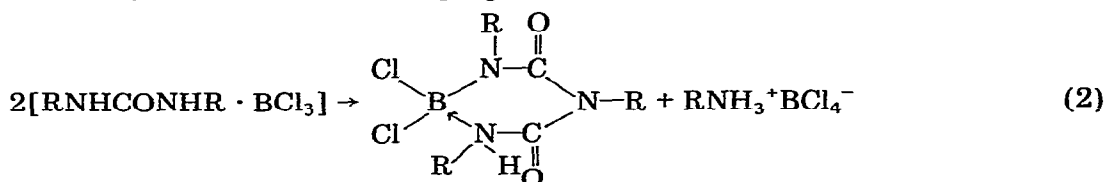
Reaktion von Trihalogenboran mit *N,N'*-Dimethylthioharnstoff 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-trihalogenborazine und bei der Synthese von XIX Cyclohexylisothiocyanat nachgewiesen. Halogenborane spalten die *N,N'*-Diorganylharnstoffe bzw. -thioharnstoffe teilweise in Isocyanat bzw. Isothiocyanat und Amin, wodurch die Bildung der Heterocyclen A und B erklärt ist. XXII–XXVIII liegen, wie die $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Werte in den IR-Spekten und die ^{11}B -NMR-Spektren zeigen, als 6-Organylimino-1-thia-3,5-diaza-2,4-dibora-cyclohexane vor. Die Verbindungen sind analytisch und spektroskopisch (NMR: ^1H , ^{11}B ; MS; IR) charakterisiert.

Einleitung

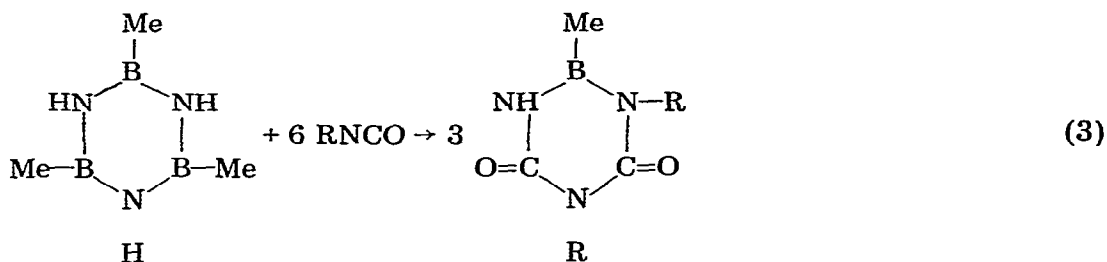
Durch Reaktion von *N,N,N'*-Triorganyl-*N'*-trimethylsilylharnstoffen [2] bzw. -thioharnstoffen [3] wurden kürzlich nach Gl. 1 monomere Ureidoborane bzw. Thioureidoborane erhalten.



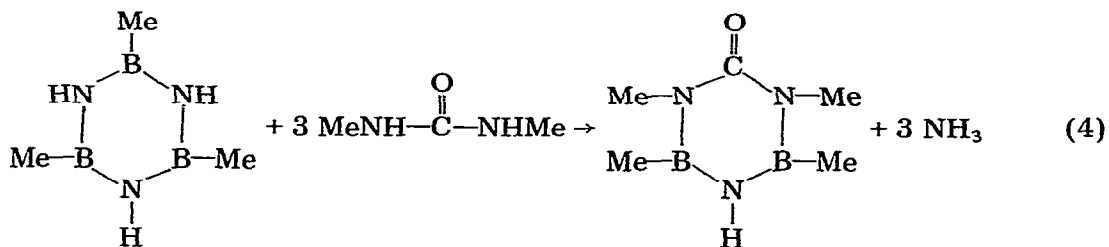
N,N'-Diorganylharnstoffe bzw. -thioharnstoffe geben mit Trihalogenboranen Addukte, welche nach Gl. 2 disproportionieren [4,5].



Weiters ist bekannt, dass Borazine mit Isocyanaten nach Gl. 3 1,3,5-Triaza-



2-bora-cyclohexandion-4,6 [6–8] und mit Harnstoff 1,3,5-Triaza-2,6-dibora-

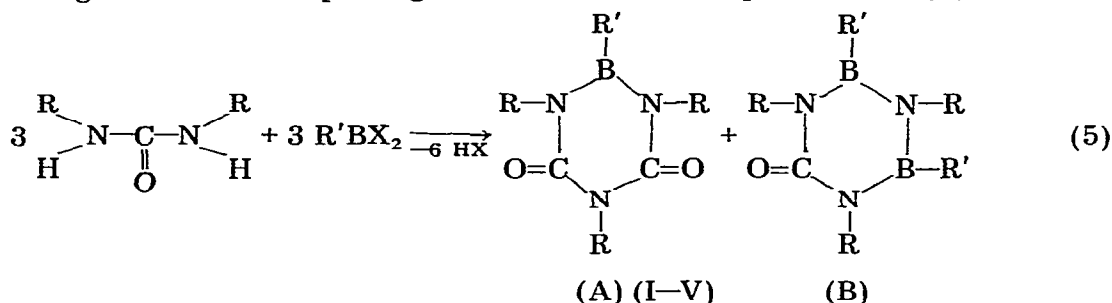


cyclohexanon-4-Verbindungen [6,9] ergeben.

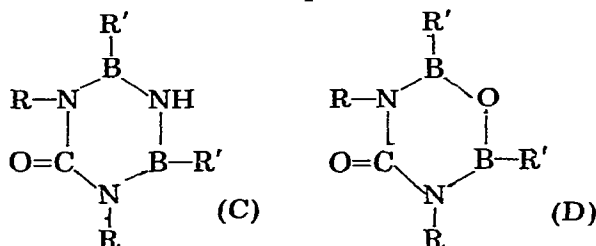
Neue Ergebnisse

In der vorliegenden Arbeit werden Umsetzungen von unsubstituiertem, mono-substituiertem und disubstituiertem Harnstoff bzw. Thioharnstoff mit Trihalogenboranen, Dihalogenorganylboranen und Halogendiorganylboranen beschrieben.

Setzt man *N,N'*-Diorganylharnstoff mit Dihalogenorganylboranen um, so erfolgt durch etwa 24 stündiges Kochen der Lösung in Tetrachlorkohlenstoff Halogenwasserstoffabspaltung nach Gl. 5. zu den entsprechenden 1,3,5-Triaza-

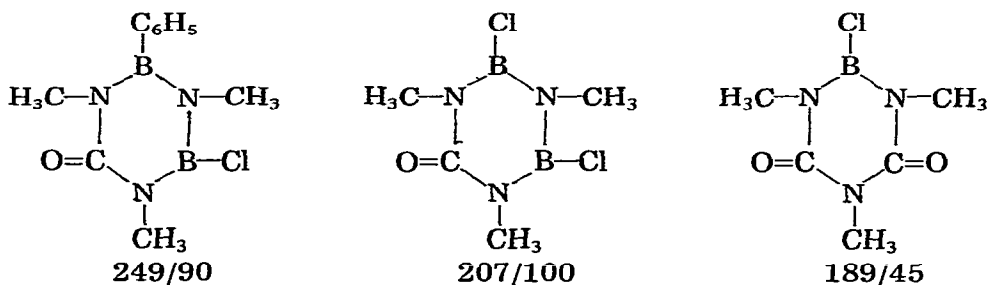


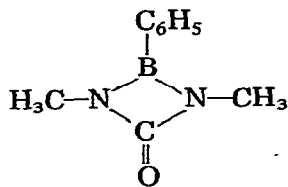
2-bora-cyclohexandion-4,6- (A) und 1,3,5-Triaza-2,6-dibora-cyclohexanon-4- (B)-derivaten. Als Nebenprodukte treten in einigen Fällen (C) und (D) auf.



	R	R	X	Bemerkungen
I (A + B)	CH ₃	CH ₃	Br	Das ¹ H-NMR indiziert im Rohprodukt ein Verhältnis von 1/1 aus A + B. Eine Trennung war nicht möglich.
II (A + D)	C ₂ H ₅	CH ₃	Br	Trennung durch Destillation
III (B)	CH ₃	n-C ₄ H ₉	Cl	
IV (C)	CH ₃	C ₆ H ₅	Cl	
V (D)	CH ₃	C ₆ H ₅	Cl	

Im Falle von IV wurden in der Fraktion Sdp. 120–125°C/2 × 10⁻³ mbar massenspektrometrisch die folgenden Verbindungen nachgewiesen:

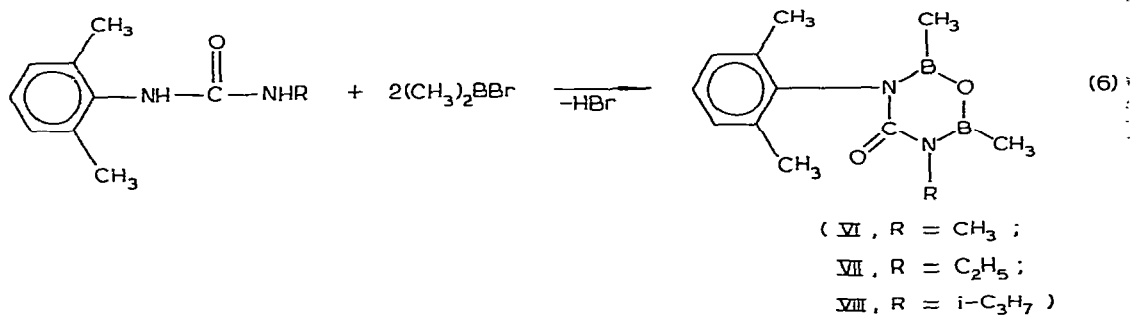




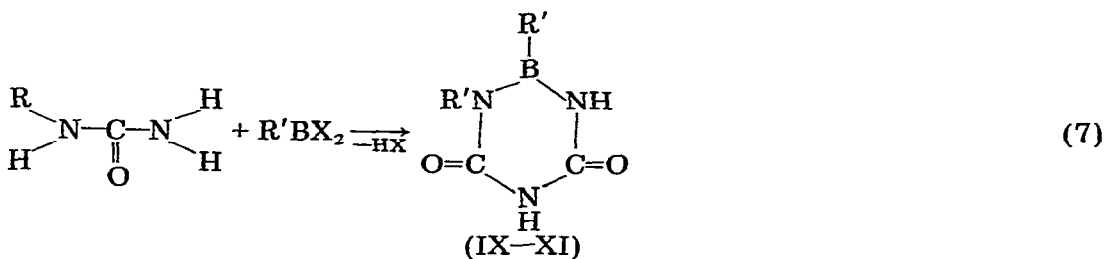
174/45

Dies zeigt, dass der borständige Phenylrest teilweise leichter abgespalten wird als das Halogen. Eine Isolierung der einzelnen Komponenten war nicht zu erreichen.

Bei der Reaktion der unsymmetrisch substituierten *N*-Organyl-*N'*-2,6-dimethylphenylharnstoffe mit Bromdimethylboran im Molverhältnis 1/2 entstehen nach Gl. 6 1-Oxa-3,5-diaza-2,6-dibora-cyclohexanone-4 (VI–VIII).

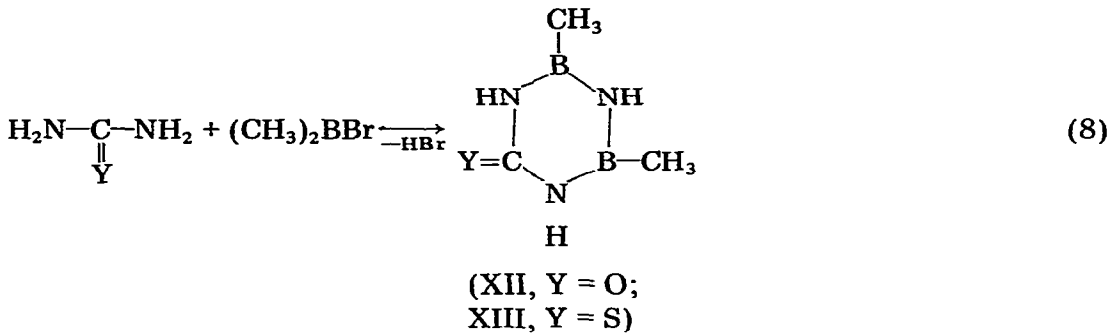


Setzt man monosubstituierten Harnstoff mit Halogendiorganylboran nach Gl. 7 um, so ist nur das entsprechende 1,3,5-Triaza-2-bora-cyclohexandion-(4,6) isolierbar.

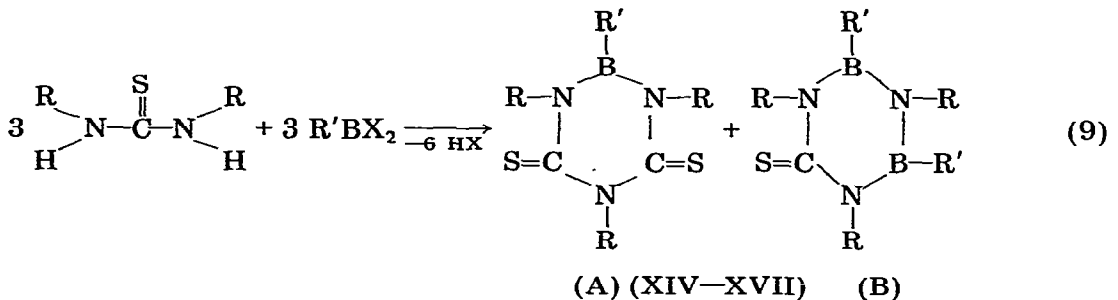


	R	R'	X
IX	H	CH ₃	Br
X	CH ₃	C ₆ H ₅	Cl
XI	CH ₃	CH ₃	Br

Dagegen entsteht bei der Reaktion von unsubstituiertem Harnstoff bzw. Thioharnstoff mit Bromdimethylboran nach Gl. 8 das 1,3,5-Triaza-2,6-dibora-cyclohexanon-4 bzw. -thion-4.



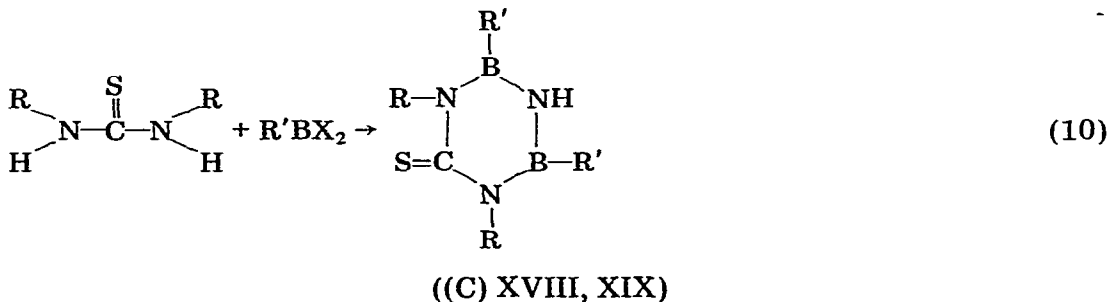
Ähnlich wie *N,N'*-Diorganylharnstoffe reagieren auch *N,N'*-Diorganylthioharnstoffe mit Dihalogengorganylboranen bzw. Bromdimethylboran nach Gl. 9



zu einer etwa äquimolaren Mischung von 1,3,5-Triaza-2-bora-cyclohexandithion-4,6 und 1,3,5-Triaza-2,6-dibora-cyclohexanthion-4.

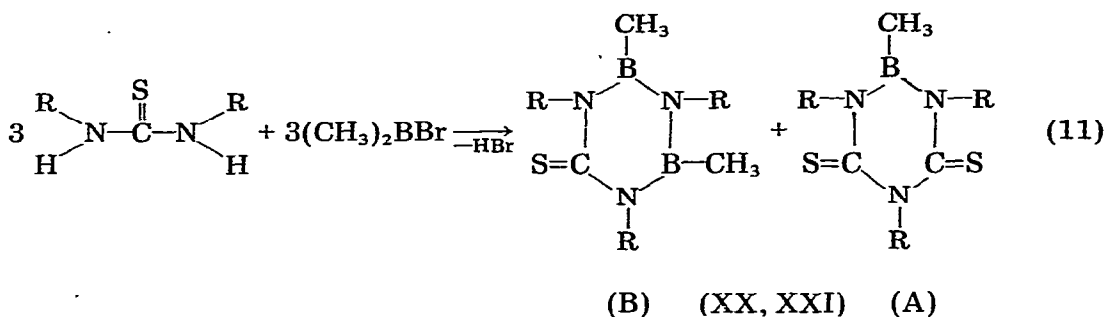
	R	R'	X	Bemerkungen
XIV (A + B)	CH ₃	C ₆ H ₅	Cl	Trennung möglich
XV (A + B)	C ₂ H ₅	CH ₃	Br	Trennung möglich
XVI (B)	n-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	Cl	
XVII (B)	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	Cl	

In manchen Fällen, etwa bei der Umsetzung von *N,N'*-Dimethyl- bzw. -dicyclohexylthioharnstoff mit Dibrommethylboran bzw. Dichlorphenylboran sind jedoch nur Verbindungen vom Typ C isolierbar.



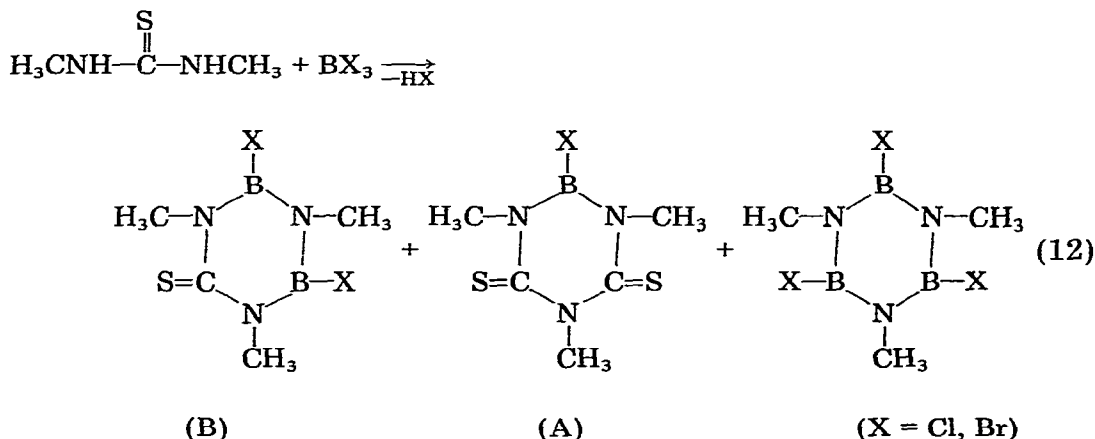
	R	R'	X
XVIII	CH ₃	CH ₃	Br
XIX	c-C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₅	Cl

Bei der Synthese von XIX findet sich als Nebenprodukt Cyclohexylisothiocyanat. N,N' -Diorganylthioharnstoffe reagieren mit Bromdimethylboran nach Gl. 11.



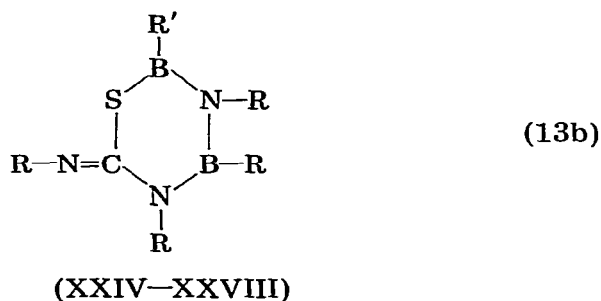
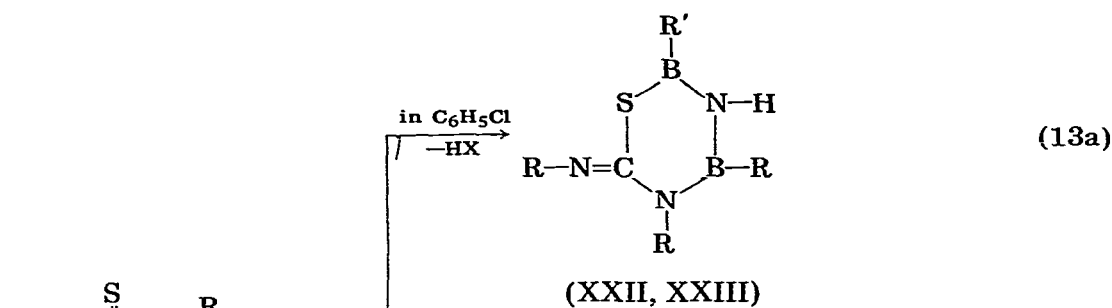
	R	Bemerkungen
XX (A + B)	n-C ₄ H ₉	trennbar
XXI (B)	CH ₃	

Die Reaktion von Trichlorboran oder Tribromboran mit N,N' -Dimethylthioharnstoff ergibt nach Gl. 12 neben den beiden B-N-Heterocyclen (A und B)



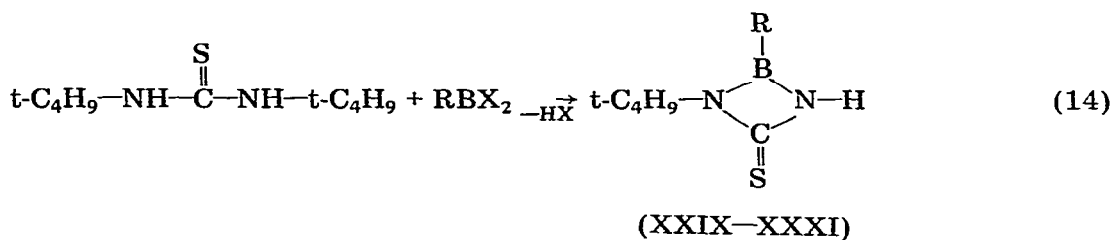
auch 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-trihalogenborazin. Eine Trennung dieser Substanzen war, zumal auch ihre Löslichkeit relativ gering ist, nicht möglich.

In einigen Fällen der Reaktion von Dihalogenorganylboranen mit N,N' -Diorganylthioharnstoffen erhält man in Abhängigkeit vom Lösungsmittel nach Gl. 13a und 13b 6-Organylimino-1-thia-3,5-diaza-2,4-dibora-cyclohexanderivate.



	R	R'	X		R	R'	X
XXII	C ₆ H ₅	CH ₃	Br	XXVI	C ₆ H ₅	n-C ₄ H ₉	Cl
XXIII	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	Cl	XXVII	CH ₃	n-C ₄ H ₉	Cl
XXIV	C ₆ H ₅	CH ₃	Br	XXVIII	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Cl
XXV	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	Cl				

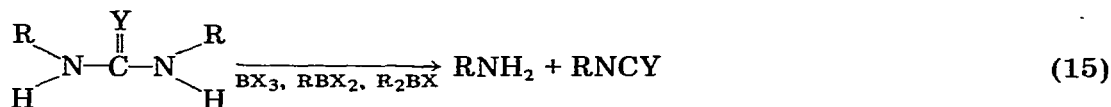
Grundsätzlich anders als die bisher genannten *N,N'*-Diorganylthioharnstoffe verhält sich der *N,N'*-Di-*t*-butylthioharnstoff. Mit Dihalogenorganylboranen bildet dieser nach Gl. 14 das Vierring-System des 1,3-Diaza-2-bora-cyclobutans-4.



	R	X
XXIX	CH ₃	Br
XXX	n-C ₄ H ₉	Cl
XXXI	C ₆ H ₅	Cl

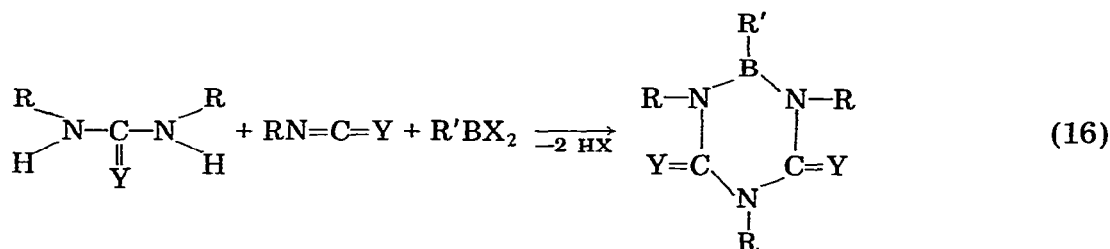
Diskussion der Ergebnisse

Die Bildung des 1,3,5-Triaza-2-bora-cyclohexandion-4,6- und -dithion-4,6-systems bzw. des 1,3,5-Triaza-2,6-dibora-cyclohexanon-4- bzw. -thion-4-systems lässt sich dadurch erklären, dass der N,N' -Diorganylharnstoff durch Halogenborane nach Gl. 15 gespalten wird.



(Y = O, S; X = Halogen)

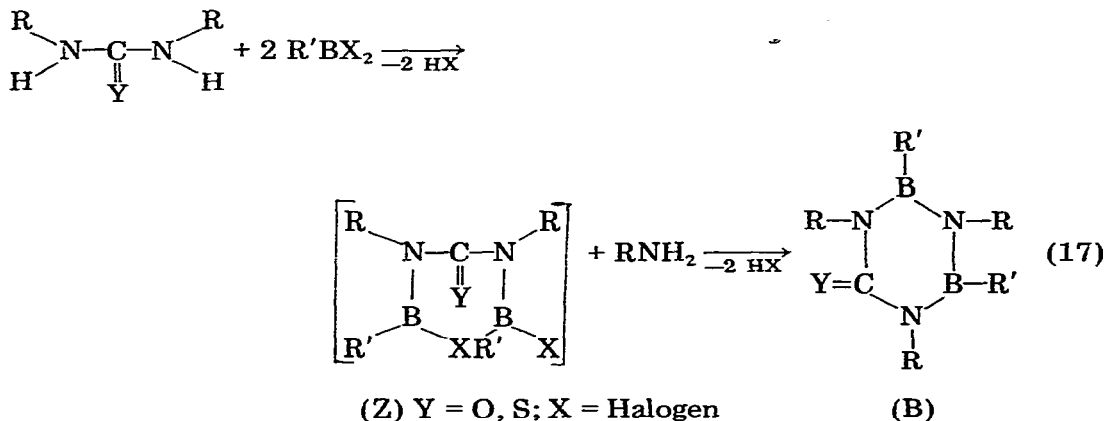
Verbindungen des Typs A bilden sich dann durch Reaktion von N,N' -Diorganylharnstoff mit Isocyanat bzw. Isothiocyanat und Halogenboran im Molverhältnis 1/1/1 nach Gl. 16.



(Y = O, S; X = Halogen)

(A)

Verbindungen des Typs B entstehen aus N,N' -Diorganylharnstoff mit Amin und Organylhalogenboran im Molverhältnis 1/1/2 nach Gl. 17. Das formulierte Zwischenprodukt (Z) war nicht isolierbar.



(Z) Y = O, S; X = Halogen

(B)

Ein Beweis für den angenommenen Reaktionsmechanismus bietet sich einerseits in der Reaktion von N,N' -Dimethylthioharnstoff mit Trihalogenboranen an, bei welcher neben den Verbindungstypen A und B auch 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-trihalogenborazine nachgewiesen wurden. Andererseits erhält man bei der Synthese von XIX als Nebenprodukt Cyclohexylisothiocyanat. Bei der Darstel-

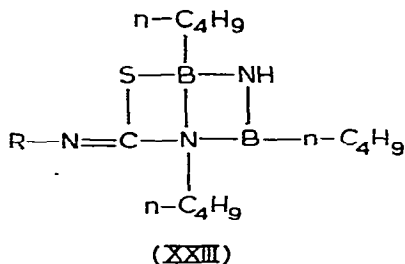
lung von XXXI wurde t-Butylisothiocyanat und Chlor(phenyl)-t-butylamino-boran $C_6H_5B(Cl)NH-t-C_4H_9$ erhalten.

Die Spaltung des N,N' -Diorganylharnstoffs durch Halogenborane in Isocyanat bzw. Isothiocyanat und Amin dürfte auch der Grund dafür sein, dass für I-XXVIII nicht das 1,3-Diaza-2-bora-cyclobutanon-4- bzw. -thion-4-system entsteht. Letzteres erhält man nur, wenn man von einem N,N' -Diorganylthioharnstoff mit sperrigen Substituenten, etwa t-Butylgruppen, ausgeht (XXIX-XXXI).

Die 1H -NMR-Spektren zeigen keine Besonderheiten. Die Signale liegen durchwegs bei den erwarteten chemischen Verschiebungen. Für VI-VIII findet man zwei Signale für die B- CH_3 -Gruppierung, da die beiden B- CH_3 -Gruppen durch die Verwendung eines unsymmetrisch substituierten Harnstoffs magnetisch nicht mehr äquivalent sind. Auch die Signale in den ^{11}B -NMR-Spektren liegen bei den erwarteten δ -Werten. So finden sich für die 6-Organylimino-1-thia-3,5-diaza-2,4-dibora-cyclohexane (XXII-XXVIII) in den ^{11}B -NMR-Spektren zwei

Signale (Int. Verh. 1/1), welche $C-B \begin{matrix} N \\ \diagup \\ \diagdown \\ N \end{matrix}$ (δ etwa 33 ppm) bzw. $C-B \begin{matrix} N \\ \diagup \\ \diagdown \\ S \end{matrix}$ (δ

etwa 55 ppm) zugeordnet werden können. Im Einklang mit der für XXII-XXVIII formulierten Struktur stehen auch die IR-Spektren, welche für die (C=N)-Doppelbindung eine Absorption bei $1560-1610\text{ cm}^{-1}$ zeigen. Lediglich im Falle von XXIII, wo man im ^{11}B -NMR-Spektrum ein Signal bei 8.9 ppm findet, liegt Tetrakoordination am Bor vor. Diese kommt durch eine intramolekulare B-N-Koordination nach XXIII zustande.



Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in N_2 -Atmosphäre und getrockneten Lösungsmitteln ausgeführt.

Phenyldichlorboran [10], Bromdimethylboran [11,12], Dibrommethylboran [11,12] und Tetramethylzinn [13,14] wurden nach Literaturangaben hergestellt.

C, H, N-Bestimmungen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

NMR-Spektren: in Methylenchlorid, Standardsubstanzen TMS (intern) und $F_3B/O(C_2H_5)_2$ (extern). 1H -Spektren: Bruker 60 E-, ^{11}B -Spektren: Bruker HX-8-Spektrometer. Massenspektren: 70 eV sowie Feldionisation, CH 5 Spektrometer (Fa. Varian MAT). IR-Spektren: Gitter-Spektrophotometer Perkin-Elmer 325.

Darstellung der Verbindungen II—V, IX—XI, XIV—XIX und XXII—XXXI

II (A)	2-Methyl-1,3,5-trimethyl-1,3,5-triaza-2-bora-cyclohexandion-4,6
II (D)	2,6-Dimethyl-3,5-diethyl-1-oxa-3,5-diaza-2,6-dibora-cyclohexanon-4
III (B)	1,3,5-Trimethyl-2,6-di-n-butyl-1,3,5-triaza-2,6-dibora-cyclohexanon-4
IV (C)	3,5-Dimethyl-2,6-diphenyl-1,3,5-triaza-2,6-dibora-cyclohexanon-4
V (D)	3,5-Dimethyl-2,6-diphenyl-1-oxa-3,5-diaza-2,6-dibora-cyclohexanon-4
IX	2-Methyl-1,3,5-triaza-2-bora-cyclohexandion-4,6
X	1-Methyl-2-phenyl-1,3,5-triaza-2-bora-cyclohexandion-4,6
XI	1-Methyl-2-methyl-1,3,5-triaza-2-bora-cyclohexandion-4,6
XIV (B)	1,3,5-Trimethyl-2,6-diphenyl-1,3,5-triaza-2,6-diboracyclohexanthion-4
XIV (A)	1,3,5-Trimethyl-2-phenyl-1,3,5-triaza-2-bora-cyclohexandithion-4,6
XV (B)	1,3,5-Triethyl-2,6-dimethyl-1,3,5-triaza-2,6-dibora-cyclohexanthion-4
XV (A)	1,3,5-Triethyl-2-methyl-1,3,5-triaza-2-bora-cyclohexandithion-4,6
XVI (B)	1,3,5-Tri-n-butyl-2,6-diphenyl-1,3,5-triaza-2,6-dibora-cyclohexanthion-4
XVII (B)	1,3,5-Triethyl-2,6-diphenyl-1,3,5-triaza-2,6-dibora-cyclohexanthion-4
XVIII	1,3,5-Trimethyl-2,6-dimethyl-1,3,5-triaza-2,6-dibora-cyclohexanthion-4
XIX	3,5-Dicyclohexyl-2,6-diphenyl-1,3,5-triaza-2,6-dibora-cyclohexanthion-4
XXII	2,4-Dimethyl-5-phenyl-6-phenylimino-1-thia-3,5-diaza-2,4-dibora-cyclohexan
XXIII	2,4-Di-n-butyl-5-n-butyl-6-phenylimino-1-thia-3,5-diaza-2,4-dibora-cyclohexan
XXIV	2,4-Dimethyl-3,5-diphenyl-6-phenylimino-1-thia-3,5-diaza-2,4-diboracyclohexan
XXV	2,4-Di-n-butyl-3,5-diethyl-6-ethylimino-1-thia-3,5-diaza-2,4-dibora-cyclohexan
XXVI	2,4-Di-n-butyl-3,5-diphenyl-6-phenylimino-1-thia-3,5-diaza-2,4-diboracyclohexan
XXVII	2,4-Di-n-butyl-3,5-dimethyl-6-methylimino-1-thia-3,5-diaza-2,4-diboracyclohexan
XXVIII	2,4-Diphenyl-3,5-diphenyl-6-phenylimino-1-thia-3,5-diaza-2,4-diboracyclohexan
XXIX	1-t-Butyl-2-methyl-1,3-diaza-2-bora-cyclobutanthion-4
XXX	1-t-Butyl-2-n-butyl-1,3-diaza-2-bora-cyclobutanthion-4
XXXI	1-t-Butyl-2-phenyl-1,3-diaza-2-bora-cyclobutanthion-4

0.15 Mol des jeweiligen Harnstoffs wurden in 250 ml CCl₄ vorgelegt und 0.15 Mol des Dihalogenorganylborans, gelöst in 100 ml CCl₄, zugetropft. Anschliessend wurde etwa 24 Std. gekocht, das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abgezogen und die erhaltenen Verbindungen durch Destillation bzw. Sublimation im Ölpumpenvakuum rein isoliert.

TABELLE 1

SPEKTROSKOPISCHE DATEN (NMR: ^1H , ^{11}B ; MS; IR) DER VERBINDUNGEN I—XXXI

Verbindung	$\delta(^1\text{H})$ (Ppm)	$\delta(^{11}\text{B})$ (ppm)	MS	IR (cm^{-1}) $\nu(\text{C}=\text{O})$ (a) $\nu(\text{C}=\text{N})$ (b) $\nu(\text{NH})$ (c)	
I (A + B)	Substanzgemisch, nicht trennbar				
II (A)	B—CH ₃ C—CH ₃	0.67(s) [3 H] 1.15(t) [9 H] $^3J(\text{HH})$ 7 Hz	34.8	211/80 [123]	1670(ss) + 1710(ss) (a)
II (D)	CH ₂ —C CH ₂ —C CH ₃ —B C—CH ₃	3.62(q) [4 H] 3.93(q) [2 H] 0.38(s) [6 H] 1.12(t) [6 H] $^3J(\text{HH})$ 7 Hz	33.8	209/80 [95]	1700(a)
III (A)	CH ₂ —C n-C ₄ H ₉	3.75(q) [4 H] 0.62—1.72 (br) [18 H]	35.2	—	1675(ss) (a)
IV (C)	CH ₃ —N CH ₃ —N CH ₃ —N C ₆ H ₅	2.78(s) [3 H] 3.25(s) [6 H] 3.18(s) [6 H] 7.05—7.70 (br) [10 H]	31.8	277/60 [276]	3350(c) 1680(a)
V (D)	CH ₃ —N C ₆ H ₅	2.85(s) [6 H] 7.20—7.90 (br) [10 H]	32.5	278/60 [117]	1690(a)
VI	B—CH ₃ B—CH ₃ o-CH ₃ N—CH ₃ C ₆ H ₃	0.10(s) [3 H] 0.60(s) [3 H] 2.07(s) [6 H] 3.05(s) [3 H] 7.00—7.03 (br) [3 H]	34.1	244/60 [229]	1690(a)
VII	B—CH ₃ B—CH ₃ C—CH ₃ o-CH ₃ CH ₂ —C C ₆ H ₃	0.12(s) [3 H] 0.62(s) [3 H] 1.13(t) [3 H] 3.08(s) [6 H] 3.53(q) [2 H] 6.95—7.25 (br) [3 H]	36.2	258/55 [243]	1690(a)
VIII	B—CH ₃ B—CH ₃ C(CH ₃) ₂ o-CH ₃ C ₆ H ₃	0.08(s) [3 H] 0.38(s) [3 H] 1.08(d) [6 H] $^3J(\text{HH})$ 7 Hz 2.20(s) [6 H] 6.95—7.22 (br) [3 H]	36.2	272/75 [145]	1690(a)
IX	CH ₃ —B	0.26(s)	36.0	127/100 [127]	1660(a)
X	C ₆ H ₅	6.90—7.25 (br) [5 H]	33.8	203/10 [74]	1650(a)
XI	CH ₃ —N CH ₃ —B	2.98(s) [3 H] 0.58(s) [3 H]	33.6	141/90 [140]	1690(a) 3250(c)
XII	CH ₃ —N CH ₃ —B	3.03(s) [3 H] 0.27(s)	33.0	125/50 [111]	1650(a) 3250(c)
XIII	CH ₃ —B	0.23(s)	33.1	141/100 [141]	3420 + 3300(c)
XIV (A)	CH ₃ —N CH ₃ —N C ₆ H ₅	2.92(s) [6 H] 3.22(s) [3 H] 6.99—7.35 (br) [5 H]	33.5	263/45 [117]	—

TABELLE 1 (Fortsetzung)

Verbindung	$\delta(^1\text{H})$ (ppm)	$\delta(^{11}\text{B})$ (ppm)	MS	IR (cm^{-1}) $\nu(\text{C}=\text{O})$ (a) $\nu(\text{C}=\text{N})$ (b) $\nu(\text{NH})$ (c)	
XIV (B)	$\begin{array}{c} \text{B}-\text{N}-\text{B} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{N}-\text{CH}_3 \\ \text{B}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	2.53(s) [3 H] 3.32(s) [6 H] 7.23–7.58 (br) [10 H]	34.3	307/60 [306]	—
XV (A)	$\begin{array}{c} \text{B}-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_3-\text{C} \\ \text{CH}_2-\text{C} \end{array}$	0.60(s) [3 H] 1.32(t) [9 H] $^3J(\text{HH})$ 7 Hz 3.28–3.70 (br) [6 H]	34.7	—	—
XV (B)	$\begin{array}{c} \text{B}-\text{CH}_3 \\ \text{C}-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{C} \\ \text{CH}_2-\text{C} \end{array}$	0.71(s) [6 H] 1.22(t) [9 H] $^3J(\text{HH})$ 7 Hz 3.40(q) [2 H] 4.28(q) [4 H]	35.5	225/50 [224]	—
XVI (B)	$\begin{array}{c} \text{N}-n\text{-C}_4\text{H}_9 \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{B} \end{array}$	0.50–1.90(br) und 2.57–4.15 (br) [27 H] 7.22–7.60 (br) [10 H]	39.8	—	—
XVII (B)	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{C} \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{B} \end{array}$	1.08(t) [9 H] $^3J(\text{HH})$ 7 Hz 4.03(q) [6 H] 7.37–7.65 (br) [10 H]	36.4	349/70 [348]	—
XVIII	$\begin{array}{c} \text{B}-\text{CH}_3 \\ \text{N}-\text{CH}_3 \end{array}$	0.35(s) [6 H] 2.95(s) [6 H]	35.2	183/20 [110]	3290(c)
XIX	$\begin{array}{c} c\text{-C}_6\text{H}_{11} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	0.58–2.32 (br) [22 H] 7.10–8.00 (br) [10 H]	34.5	—	3280(c)
XX (A)	$\begin{array}{c} \text{B}-\text{CH}_3 \\ \text{N}-n\text{-C}_4\text{H}_9 \end{array}$	0.68 (s) [3 H] 0.77–1.87(br) und 3.83–4.33 (br) [27 H]	33.7	—	—
XX (B)	$\begin{array}{c} \text{B}-\text{CH}_3 \\ \text{N}-n\text{-C}_4\text{H}_9 \end{array}$	0.62(s) [6 H] 0.71–1.75(br) und 3.92–4.35 (br) [27 H]	38.2	309/75 [308]	—
XXI (B)	$\begin{array}{c} \text{B}-\text{N}-\text{B} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{N}-\text{CH}_3 \\ \text{B}-\text{CH}_3 \end{array}$	3.00(s) [3 H] 3.59(s) [6 H] 0.69(s) [6 H]	33.4	183/50 [110]	—
XXII	$\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \\ \text{CB} \\ \diagup \\ \text{N} \end{array}$	0.40(s) [3 H]	33.0 I	—	1575(b)
	$\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \\ \text{CB} \\ \diagup \\ \text{S} \end{array}$	0.48(s) [3 H]	55.2 II	—	3320(c)
	$\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$	6.70–7.33 (br) [10 H]	I/II \sim 1/1	—	—
XXIII	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	0.62–1.73(br)	8.9	—	1560(b) 3320 + 3340(c)

TABELLE 1 (Fortsetzung)











Verbindung	$\delta(^1\text{H})$ (ppm)	$\delta(^{11}\text{B})$ (ppm)	MS	IR (cm^{-1}) $\nu(\text{C=O})$ (a) $\nu(\text{C=N})$ (b) $\nu(\text{NH})$ (c)	
XXIV	B-CH ₃	0.35(s) [6 H]	 34.0 I	—	1610(b)
	C ₆ H ₅	6.80–7.45 (br) [15 H]	 55.5 II I/II ~1/1		
XXV	B-C ₄ H ₉ + C-CH ₃	0.73–1.62 (br) [27 H]	 33.5 I	—	1650(b)
	CH ₂ -C	3.39(q) [2 H] ³ J(HH) 7 Hz	 55.0 II I/II ~1/1		
	CH ₂ -C	4.25(q) [4 H] ³ J(HH) 7 Hz			
XXVI	n-C ₄ H ₉	0.33–1.55 (br) [18 H]	 36.0 I	—	1650(b)
	C ₆ H ₅	6.91–7.40 (br) [15 H]	 56.0 II I/II ~1/1		
XXVII	B-n-C ₄ H ₉	0.72–1.64 (br) [18H]	 37.5 I	267/75 [238]	1610(b)
	N-CH ₃	3.05(s) [3 H]	 56.5 II I/II ~1/1		
	N-CH ₃	3.56(s) [16 H]			
XXVIII	C ₆ H ₅	6.82–7.77(br)	 33.0 I	—	1580(b)
			 55.2 II I/II ~1/1		
XXIX	B-CH ₃	0.40(s) [3 H]	33.7	156/15 [140]	3220(v)
XXX	t-C ₄ H ₉	1.58(s) [9 H]			
XXXI	n-C ₄ H ₉	0.76–1.48 (br) [9 H]	34.5	—	3240(c)
	t-C ₄ H ₉	1.50(s) [9 H]			
	t-C ₄ H ₉ C ₆ H ₅ -B	1.16(s) [9 H] 7.20–7.75 (br) [5 H]	35.5	218/10 [203]	3240(c)

TABELLE 2

PRÄPARATIVE UND ANALYTISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN II-XXXI

Verbindung	Sdp. (a) oder Subl. Pkt. (b) (°C/2 × 10 ⁻³ mbar)	Schmp. (°C)	Bruttoformel (Mol. Gew.)	Analyt. Daten (gef. (ber.) (%))				Ausbeute (g (%))
				C	H	N	B	
II (A)	78-80 (a)	50-53	C ₉ H ₈ BN ₃ O ₂ (211,07)	50,80 (51,21)	8,75 (8,59)	19,85 (19,91)	5,04 (5,12)	8,5(81)
II (D)	35 (a)		C ₇ H ₁₆ B ₂ N ₂ O ₂ (181,6)	46,56 (46,25)	9,15 (8,81)			2,5
III (B)	90 (b)	82-86	C ₁₂ H ₂₇ B ₂ N ₃ O (250,98)	57,56 (57,43)	10,95 (10,84)	16,72 (16,74)	8,36 (8,61)	8,0(67)
IV (C)	70 (b)	103-106	C ₁₃ H ₁₇ B ₂ N ₃ O (276,94)	64,80 (65,05)	6,35 (6,19)	15,25 (15,17)	7,85 (7,81)	9,8(70)
V (D)	160 (b)	130-135	C ₁₅ H ₁₆ B ₂ N ₂ O ₂ (277,92)	64,86 (64,83)	5,95 (5,80)	10,26 (10,08)	7,95 (7,78)	4,2
VI	100 (a)	144-148	C ₁₂ H ₁₈ B ₂ N ₂ O ₂ (243,91)	59,50 (59,09)	7,64 (7,44)	11,53 (11,48)	8,96 (8,86)	12,9(71)
VII	103 (a)	137-138	C ₁₃ H ₂₀ B ₂ N ₂ O ₂ (257,93)	60,58 (60,53)	8,31 (7,81)	10,93 (10,86)	8,56 (8,38)	14,7(76)
VIII	110-118 (b)	148-153	C ₁₄ H ₂₂ B ₂ N ₂ O ₂ (271,95)	60,95 (61,83)	8,03 (8,15)	10,46 (10,30)	7,83 (7,95)	14,3(70)
IX	180 (b)	89-93	C ₃ H ₆ BN ₃ O ₂ (126,8)	28,65 (28,35)	4,95 (4,72)		8,27 (8,51)	6,8(72)
X	200 (b)	183-190	C ₉ H ₁₀ BN ₃ O ₂ (202,8)	52,90 (53,25)	5,15 (4,93)			6,8(45)
XI	145 (b)	83-88	C ₄ H ₈ BN ₃ O ₂ (140,93)	34,10 (34,09)	6,00 (5,72)	30,50 (29,82)	7,70 (7,67)	6,4(61)
XII	190 (b)	55-58	C ₃ H ₉ B ₂ N ₃ O (124,74)	28,92 (28,88)	7,48 (7,27)	33,80 (33,68)	17,80 (17,63)	8,6(92)
XIII	150 (b)	94-96	C ₃ H ₉ B ₂ N ₃ S (140,80)	26,72 (25,59)	6,50 (6,44)	30,12 (29,84)	15,40 (15,35)	8,8(83)
XIV (A)	150 (b)	150-154	C ₁₁ H ₁₄ BN ₃ S ₂ (263,18)	50,48 (50,20)	5,29 (5,36)	16,12 (15,97)		6,8(52)
XIV (B)	120 (b)	118-123	C ₁₆ H ₁₉ B ₂ N ₃ S (317,46)	62,98	6,35	12,92		10,45(68)

XV(A)	145(b)	132-134	C ₉ H ₁₈ N ₃ S ₂	(243.19)	(44.45)	(7.46)	(4.44)	8.2(73)
XV(B)	120(b)	97-98	C ₉ H ₂₁ B ₂ N ₃ S	49.49	9.64	9.41		17.1(70)
XVI(B)	190-215(a)	62-65	C ₂₅ H ₃₇ B ₂ N ₃ S	69.56	8.76	8.61	5.12	9.4(54)
XVII(B)	120(b)	95-98	C ₁₉ H ₂₅ B ₂ N ₃ S	65.66	7.44	7.22	(4.99)	7.8(62)
XVIII(C)	120(b)	108	C ₅ H ₁₃ B ₂ N ₃ S	35.82	7.95	7.71		14.6(48)
XIX	143(b)	108-110	C ₂₅ H ₃₃ B ₂ N ₃ S	70.42	7.90	7.75		8.2(53)
XX(A)	145(b)	55-57	C ₁₅ H ₃₀ BN ₃ S ₂	55.45	9.46	9.24	3.42	10.4(64)
XX(B)	110(b)	58	C ₁₅ H ₃₃ B ₂ N ₃ S	58.48	10.90	10.76	7.25	6.8(74)
XXI	70(b)	103-108	C ₆ H ₁₅ B ₂ N ₃ S	38.57	8.25	8.27	(6.99)	11.6(62)
XXII	170(b)	220-225	C ₁₅ H ₁₇ B ₂ N ₃ S	61.66	6.15	5.85	7.28	14.3(63)
XXIII	100(b)	95-96	C ₁₇ H ₃₇ B ₂ N ₃ S	60.76	11.26	11.06	12.52	17.4(62)
XXIV	170(b)	210	C ₂₁ H ₂₁ B ₂ N ₃ S	68.58	5.90	5.73	6.01	9.8(47)
XXV	140(b)	64-66	C ₁₅ H ₃₃ B ₂ N ₃ S	59.06	10.95	10.76	(5.86)	22.7(66)
XXVI	180(b)	127-129	C ₂₇ H ₃₃ B ₂ N ₃ S	72.08	7.46	7.34		15.6(82)
XXVII	135(a)		C ₁₂ H ₂₇ B ₂ N ₃ S	54.16	10.36	10.19	15.87	25.8(69)
XXVIII	135(b)	75-77	C ₃₀ H ₂₅ B ₂ N ₃ S	75.18	5.28	5.24	4.53	3.1(26)
XXIX	75(b)	57-58	C ₆ H ₁₃ BN ₂ S	46.27	8.46	8.40	7.17	2.9(20)
XXX	85(b)	98-102	C ₉ H ₁₉ BN ₂ S	54.76	10.12	9.66	5.26	5.6(34)
XXXI	110(b)	93-94	C ₁₁ H ₁₅ BN ₂ S	60.96	7.16	6.93	12.56	
			(218.12)	(60.57)	(6.93)	(12.84)		

Im Falle von I ist die Trennung in I (A) und I (B) nicht gelungen. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes I zeigt, dass I (A) und I (B) in gleicher Menge vorliegen.

Bei der Darstellung von 4 (C) wurde das Molverhältnis N,N' -Dimethylharnstoff/ $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ 1/2 verwendet. XXII und XXIII wurden in Chlorbenzol dargestellt.

Darstellung der Verbindungen VI–VIII, XII, XIII, XX und XXI

VI	3-Methyl-5-(2,6-dimethylphenyl)-2,6-dimethyl-1-oxa-3,5-diaza-2,6-dibora-cyclohexanon-4
VII	3-Ethyl-5-(2,6-dimethylphenyl)-2,6-dimethyl-1-oxa-3,5-diaza-2,6-diboracyclohexanon-4
VIII	3-Propyl-5-(2,6-dimethylphenyl)-2,6-dimethyl-1-oxa-3,5-diaza-2,6-dibora-cyclohexanon-4
XII	2,6-Dimethyl-1,3,5-triaza-2,6-dibora-cyclohexanon-4
XIII	2,6-Dimethyl-1,3,5-triaza-2,6-dibora-cyclohexanthion-4
XX (A)	1,3,5-Tri- <i>n</i> -butyl-6-methyl-1,3,5-triaza-2-bora-cyclohexandithion-4,6
XX (B)	1,3,5-Tri- <i>n</i> -butyl-2,6-dimethyl-1,3,5-triaza-2,6-dibora-cyclohexanthion-4
XXI	1,3,5-Trimethyl-2,6-dimethyl-1,3,5-triaza-2,6-dibora-cyclohexanthion-4

Zu 0.15 Mol des jeweiligen Harnstoffs in 250 ml CCl_4 wurde 0.30 Mol Bromdimethylboran, gelöst in 100 ml CCl_4 zugetropft und 24 Std. gekocht. Der Rückflusskühler war, um ein Entweichen des niedrig siedenden Borans zu vermeiden, auf 0°C gekühlt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum wurden die Rohprodukte im Ölpumpenvakuum destilliert bzw. sublimiert.

Dank

Für die Förderung dieser Arbeit aus Mitteln des Fonds der Chemischen Industrie wird gedankt.

Literatur

- 1 A. Meller, W. Maringgele und M. Armbrrecht, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
- 2 W. Maringgele, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 467 (1980) 140.
- 3 W. Maringgele, *Z. Naturforsch. B*, 35 (1980) 164.
- 4 N.N. Greenwood und B.H. Robinson, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 511.
- 5 H.J. Becher, *Chem. Ber.*, 89 (1956) 1691.
- 6 P.R. Girardot, American Chemical Society, Atlantic City, Meeting 142nd, N.J., 1962, P. 6 N.
- 7 R.H. Cragg und M.F. Lappert, *Adv. Chem. Ser.*, 42 (1964) 220.
- 8 H. Beyer, J.W. Dawson, H. Jenne und K. Niedenzu, *J. Chem. Soc.*, (1964) 2115.
- 9 J.L. Boone, U.S. Patent 3.062.880 (1962); *Chem. Abstr.*, 58 (1963) 5705b.
- 10 H. Nöth, V.A. Dorokhov und F. Pfab, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 318 (1962) 293.
- 11 A. Finch, P.J. Gardner, E.J. Pearn und G.B. Watts, *Trans. Faraday Soc.*, 63 (1967) 1880.
- 12 J.E. Burch, W. Gerrard, M. Howarth und E.F. Mooney, *J. Chem. Soc.*, (1960) 4916.
- 13 H. Korsching, *Z. Naturforsch.*, 1 (1946) 219.
- 14 G.J. van der Kerk und I.G.A. Luijten, *Org. Synth.*, 4 (1963) 881.