

Reaktionen von Aminoboranen und Hydrazinoboranen mit Carbonyl- und Thiocarbonylverbindungen

Von

A. Meller und A. Ossko

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 22. Juni 1971)

Reactions of Aminoboranes and Hydrazinoboranes with Carbonyl and Thiocarbonyl Compounds

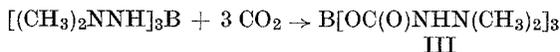
Upon aminoboration of carbonyl sulfide 1,2-addition to the carbonyl group is observed. In tris(dimethylamino)borane insertion into two of the B—N bonds occurs, while in bis(dimethylamino)chloroborane only one B—N bond reacts with OCS. In tris(2,2-dimethylhydrazino)borane all three B—N bonds react with CO₂, while with CS₂ no insertion reaction is observed under comparable conditions. Tris(dimethylamino)borane reacts with phosgene and thiophosgene with formation of bis(dimethylamino)chloroborane and substituted carbamides.

Bei der Aminoborierung von Carbonylsulfid erfolgt 1,2-Addition an die Carbonylgruppe, wobei in Tris(dimethylamino)boran zwei der B—N-Bindungen, in Bis(dimethylamino)chloroboran nur eine B—N-Bindung reagieren. In Tris(2,2-dimethylhydrazino)boran reagieren alle drei B—N-Bindungen mit CO₂; mit CS₂ erfolgt unter den gleichen Bedingungen keine Reaktion. Mit Phosgen und Thiophosgen reagiert Tris(dimethylamino)boran unter Bildung von Bis(dimethylamino)chloroboran und substituierter Carbamide.

Über 1,2-Addition von Aminoboranen an C=O- bzw. C=S-Bindungen sind in den letzten Jahren von den Arbeitsgruppen *Nöth* bzw. *Lappert* und Mitarb. grundlegende Arbeiten¹⁻³ veröffentlicht worden. Im folgenden werden einige Umsetzungen beschrieben, die wir im Zusammenhang mit anderen Arbeiten ausgeführt haben und die zur Kenntnis der Reaktivität von Aminoboranen und Hydrazinoboranen mit Carbonylverbindungen beitragen.

Die Aminoborierung von Carbonylsulfid wurde bisher nicht untersucht. Prinzipiell ergeben sich zwei Möglichkeiten für die 1,2-Addition:

sulfid bzw. Schwefelkohlenstoff reagierte die Verbindung mit drei Äquivalenten CO_2 zu Tris(3,3-dimethylcarbazyloxyboran), III, während mit OCS bzw. CS_2 keine Reaktion erfolgte.



Da die Umsetzung mit CO_2 glatt verlief, dürften für die im Vergleich zu Tris(dimethylamino)boran verringerte Reaktionsfähigkeit von Tris(2,2-dimethylhydrazino)boran gegenüber OCS und CS_2 wohl sterische Faktoren eine Rolle spielen. Möglicherweise wird die Reaktivität von Tris(2,2-dimethylhydrazino)boran in diesen Fällen auch durch die jüngst von Nöth^{4, 5} festgestellten intramolekularen Wasserstoffbrücken beeinflusst.

Mit Phosgen und Thiophosgen reagiert Tris(dimethylamino)boran nicht unter Aminoborierung, sondern unter Bildung an Bis(dimethylamino)chlorboran und substituierter Carbamide, wobei die freie Koordinationsstelle am Bor nicht durch den Schwefel oder Sauerstoff, sondern ein Chlor des Reaktionspartners besetzt wird, z. B.

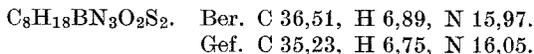


Experimenteller Teil

Alle Experimente wurden unter striktem Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. Tris(dimethylamino)boran⁶, Tris(2,2-dimethylhydrazino)boran⁷ und Tris(dimethylamino)boroxin⁸ wurden nach Literaturangaben hergestellt. OCS , SCCl_2 und OCCl_2 wurden handelsüblichen Stahlflaschen bzw. Packungen (Fluka AG. bzw. Baker Chem.) entnommen.

Bis(N-dimethylthiocarbamoyloxy)dimethylaminoboran (I)

a) In ein Bombenrohr wurde zu 3 g Tris(dimethylamino)boran 1,9 g (dreifache mol. Menge) OCS bei -180° einkondensiert. Nach Erwärmen auf Zimmertemp. erstarrte das Reaktionsgemisch innerhalb von 36 Stdn. Beim Öffnen des Bombenrohres entwich überschüss. OCS . Der Rückstand wurde aus benzol. Lösung mit Pentan ausgefällt. Farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle, Schmp. 110° .

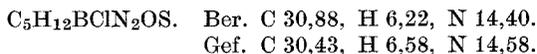


IR: Das Spektrum ist wegen der niedrigen Symmetrie sehr linienreich. Keine $\text{C}=\text{O}$ -Bande. Während die mit $\delta_s \text{CH}_3$ verkoppelte BN -Valenzschwingung zu starken Banden bei 1525 und 1390 cm^{-1} führt, liegt $\nu_{\text{as}} \text{BO}_2$ bei 1303 cm^{-1} [vgl. z. B. die ähnliche Bandenlage von Tris(dimethylamino)boroxin⁹ in diesem Bereich].

b) I wurde auch wie folgt erhalten: Zu der Lösung von Tris(dimethylamino)boran in Pentan wurde in Gegenwart von Triäthylamin als Katalysator OCS eingeleitet. Ausfallende Kristalle wurden abdekantiert und mit wenig Benzol gewaschen. Sie waren mit den nach a) erhaltenen ident.

(N-dimethylthiocarbamoyloxy)dimethylaminochlorboran (II)

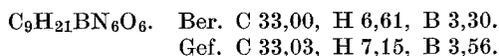
wurde analog zu I a) jedoch in 10täg. Reaktionsdauer erhalten; Ausb. etwa 60%. Farblose Kristalle, Schmp. 94°.



IR: Es gilt das bei I gesagte; ν BO 1301 cm^{-1} .

Tris(N-dimethylamino-carbamoyloxy)boran (III)

In die benzol. Lösung von Tris(2,2-dimethylhydrazino)boran wurde unter Rühren über P_2O_5 getrocknetes CO_2 eingeleitet. Mit Pentan ausgefälltes (III) wurde mit wenig Benzol gewaschen; Ausb. > 80%. Farblose Kristalle, Schmp. (Zers.) 135°.

**Literatur**

- ¹ R. H. Cragg, M. F. Lappert, H. Nöth, P. Schweizer und B. P. Tilley, Chem. Ber. **100**, 2377 (1967).
- ² G. Abeler, H. Nöth und H. Schick, Chem. Ber. **101**, 3981 (1968).
- ³ H. Nöth und P. Schweizer, Chem. Ber. **102**, 161 (1969).
- ⁴ H. Nöth, Chem. Ber. **104**, 558 (1971).
- ⁵ H. Nöth und H. Suchy, Chem. Ber. **104**, 549 (1971).
- ⁶ H. Nöth, V. A. Dorokhov, P. Fritz und F. Pfab, Z. anorg. allgem. Chem. **318**, 293 (1962).
- ⁷ H. Nöth und W. Regnet, Adv. Chemistry Series, Vol. **42**, S. 174.
- ⁸ J. Goubeau und H. Keller, Z. anorg. allgem. Chem. **267**, 17 (1951).
- ⁹ A. Meller, Mh. Chem. **98**, 2014 (1967).