

## 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)

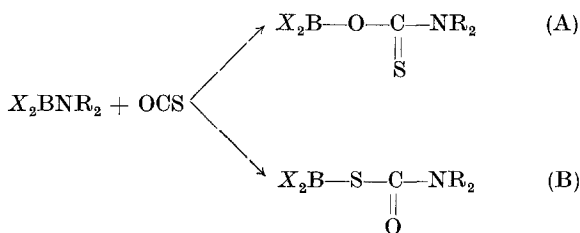
### *Reactions of Aminoboranes and Hydrazinoboranes with Carbonyl and Thiocarbonyl Compounds*

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 CO<sub>2</sub>, while with CS<sub>2</sub> 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.

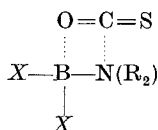
Bei der Aminoborierung von Carbonylsulfid erfolgt 1,2-Addition an die Carbonylgruppe, wobei in Tris(dimethylamino)boran zwei der B—N-Bindungen, in Bis(dimethylamino)chloroboran nur eine B—N-Bindung reagieren. In Tris(2,2-dimethylhydrazino)boran reagieren alle drei B—N-Bindungen mit CO<sub>2</sub>; mit CS<sub>2</sub> 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 Arbeiten<sup>1-3</sup> 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.

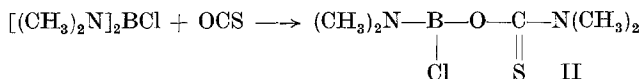
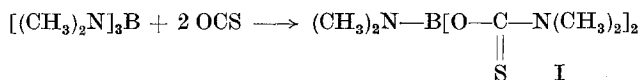
Die Aminoborierung von Carbonylsulfid wurde bisher nicht untersucht. Prinzipiell ergeben sich zwei Möglichkeiten für die 1,2-Addition:



Nach den mit  $CO_2$  bzw.  $CS_2$  erhaltenen Ergebnissen ist von vornherein eine Reaktion nach (A) wahrscheinlicher, da die B—O-Bindung thermodynamisch begünstigt ist. Andererseits erleichtert auch die Polarisierung im OCS die Anlagerung von Sauerstoff gegenüber Schwefel an das Bor



Tatsächlich erfolgt die Addition von Aminoboranen an die Carbonylgruppe. Durch Aminoborierung von Carbonylsulfid wurde so I und II als farblose Kristalle erhalten.



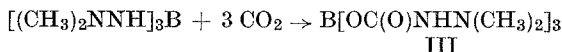
Im folgenden ist die Zahl der mit Carbonylsulfid reagierenden B—N-Bindungen den Ergebnissen gegenübergestellt, die von *Cragg* et al.<sup>1</sup> mit Kohlendioxid bzw. Schwefelkohlenstoff erhalten wurden.

Aminoboran	Zahl der Äquivalente, die in Reaktion treten		
	mit $CO_2$	mit OCS	mit $CS_2$
$[(CH_3)_2N]_3B$	3	2	0
$[(CH_3)_2N]_2BCl$	2	1	0
$[(CH_3)_2NBO]_3$	—	0	0

Die Aminoborierung von  $CO_2$  und  $CS_2$  ist, wie *Cragg* et al.<sup>1</sup> feststellen, vor allem eine Funktion der Basizität des Aminoborans. Untersuchungen über entsprechende Umsetzungen mit Hydrazinoboranen lagen bisher nicht vor.

Bei Versuchen zur Umsetzung von Tris(2,2-dimethylhydrazino)-boran unter gleichbleibenden Bedingungen mit Kohlendioxid, Carbonyl-

sulfid bzw. Schwefelkohlenstoff reagierte die Verbindung mit drei Äquivalenten  $\text{CO}_2$  zu Tris(3,3-dimethylcarbazyloxyboran), III, während mit  $\text{OCS}$  bzw.  $\text{CS}_2$  keine Reaktion erfolgte.



Da die Umsetzung mit  $\text{CO}_2$  glatt verlief, dürften für die im Vergleich zu Tris(dimethylamino)boran verringerte Reaktionsfähigkeit von Tris(2,2-dimethylhydrazino)boran gegenüber  $\text{OCS}$  und  $\text{CS}_2$  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<sup>4, 5</sup> 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.

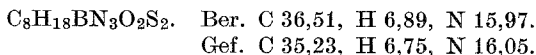


### Experimenteller Teil

Alle Experimente wurden unter striktem Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. Tris(dimethylamino)boran<sup>6</sup>, Tris(2,2-dimethylhydrazino)boran<sup>7</sup> und Tris(dimethylamino)boroxin<sup>8</sup> wurden nach Literaturangaben hergestellt.  $\text{OCS}$ ,  $\text{SCCl}_2$  und  $\text{OCCl}_2$  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)  $\text{OCS}$  bei  $-180^\circ$  einkondensiert. Nach Erwärmen auf Zimmertemp. erstarrte das Reaktionsgemisch innerhalb von 36 Stdn. Beim Öffnen des Bombenrohres entwich überschüss.  $\text{OCS}$ . Der Rückstand wurde aus benzol. Lösung mit Pentan ausgefällt. Farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle, Schmp.  $110^\circ$ .

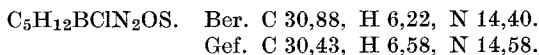


IR: Das Spektrum ist wegen der niedrigen Symmetrie sehr linienreich. Keine  $\text{C}=\text{O}$ -Bande. Während die mit  $\delta_s \text{CH}_3$  verkoppelte  $\text{BN}$ -Valenzschwingung zu starken Banden bei  $1525$  und  $1390 \text{ cm}^{-1}$  führt, liegt  $\nu_{\text{as}} \text{BO}_2$  bei  $1303 \text{ cm}^{-1}$  [vgl. z. B. die ähnliche Bandenlage von Tris(dimethylamino)boroxin<sup>9</sup> 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  $\text{OCS}$  eingeleitet. Ausfallende Kristalle wurden abdekantiert und mit wenig Benzol gewaschen. Sie waren mit den nach a) erhaltenen ident.

*(N-dimethylthiocarbamoyloxy)dimethylaminochlorboran (II)*

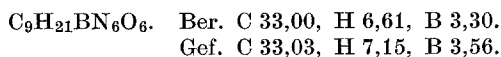
wurde analog zu I a) jedoch in 10täg. Reaktionsdauer erhalten; Ausb. etwa 60%. Farblose Kristalle, Schmp. 94°.



IR: Es gilt das bei I gesagte;  $\nu$  BO 1301  $\text{cm}^{-1}$ .

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

In die benzol. Lösung von Tris(2,2-dimethylhydrazino)boran wurde unter Rühren über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknetes  $\text{CO}_2$  eingeleitet. Mit Pentan ausgefälltes (III) wurde mit wenig Benzol gewaschen; Ausb. > 80%. Farblose Kristalle, Schmp. (Zers.) 135°.

**Literatur**

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