

Über intramolekulare Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen in N,N'-Dimethylharnstoff-Derivaten des Phosphors

Intramolecular Donor-Acceptor Interactions in N,N'-Dimethylurea Derivatives of Phosphorus

Thomas Kaukorat und Reinhard Schmutzler*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Hagenring 30, D-3300 Braunschweig

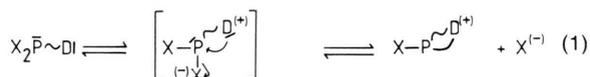
Z. Naturforsch. **44b**, 481–487 (1989); eingegangen am 1. September 1988

Donor-Acceptor Interactions, N,N'-Dimethylurea, Spirophosphoranes

The reaction of $[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{P}(\text{Cl})_2]^+\text{Cl}^-$ **1** with N,N'-dimethyl-N,N'-bis(trimethylsilyl)urea, **2** has furnished the compound $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{P}(\text{NMe})_2\text{C}(\text{O})$, **3**. Following oxidation of phosphorus in **3** through several reagents, intramolecular donor-acceptor interactions were observed when an electronegative group was bonded to phosphorus; this group, activating the phosphorus atom, should be well polarizable in solution and should readily depart from the molecule as an anion. The unusual spirophosphoranes **8**, **11** and **12** could thus be synthesized.

The reaction of equimolar quantities of $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OPCl}_2$, **15** with **2** has furnished **16** which is related to **3**. Reaction of **15** with excess **2** constitutes a new mode of formation of the previously reported diphosphorus compound **17**.

Intramolekulare Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen in trivalenten Phosphorverbindungen $\text{X}_2\text{P}-\text{D}$ sind bekannt und mehrfach beschrieben worden [1, 2]. Sie konnten nur dann beobachtet werden, wenn eine Gruppierung X am P(III)-Atom gebunden war, die leicht als Anion X^- verdrängt werden konnte (Gl. (1)):

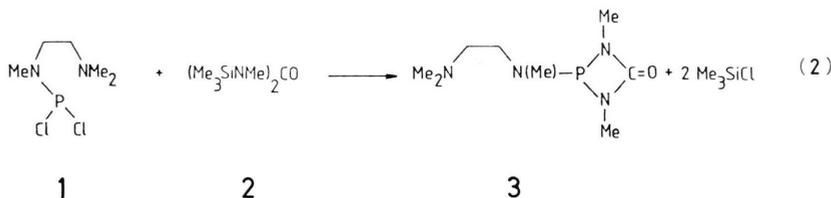


Die oben beschriebenen Untersuchungen [1, 2] wurden durch unsere Arbeiten auf Dimethylharnstoffderivate des pentavalenten Phosphors ausgedehnt, indem **1** zunächst mit N,N'-Dimethyl-

N,N'-bis(trimethylsilyl)harnstoff **2** umgesetzt wurde. Unter Abspaltung von Trimethylchlorosilan lieferte die Reaktion nach (2) Verbindung **3**:

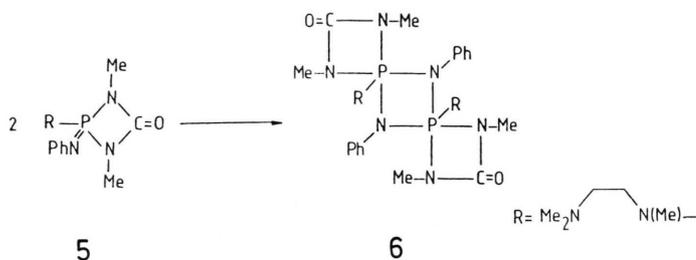
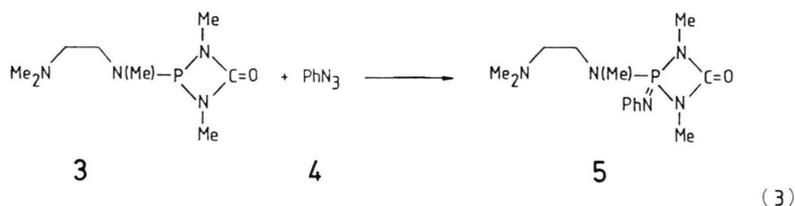
3 stellt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, die sich unter Einwirkung von Luftsauerstoff und Wasser zu einem braunen Öl zersetzt. Die Ausbildung einer koordinativen Bindung vom Stickstoffatom der Me_2N -Gruppierung zum Phosphoratom wurde NMR-spektroskopisch nicht beobachtet.

Die Einführung entsprechender Substituenten am Phosphor in **3** sollte die Elektronendichte am Phosphorzentrum in dem Sinne beeinflussen, daß eine Donator-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen dem Stickstoffatom der Me_2N -Gruppierung und dem Phosphor erzwungen wird.



Die Umsetzung von **3** mit Phenylazid **4** lieferte nicht das erwartete Phosphinimid **5**. Offensichtlich erfolgte eine Reaktion nach (3) unter Dimerisierung des intermediär gebildeten Produktes **5**:

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Schmutzler.

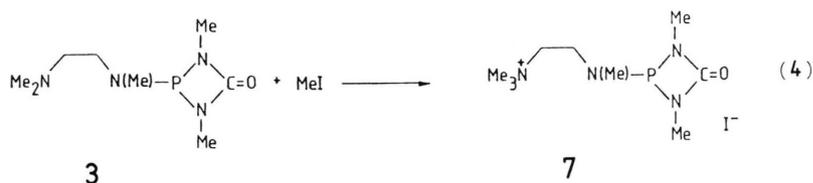


Derartige Reaktionen unter Ausbildung von Diazadiphosphetidinen mit λ^5 -Phosphor und alternierenden P–N-Bindungen sind literaturbekannt [3].

Die Alkylierung des Phosphors in **3** durch Methyljodid sollte das entsprechende Phosphoniumsalz liefern. Da das freie Elektronenpaar am Phosphoratom zur Bindung der Methylgruppe herangezogen wird,

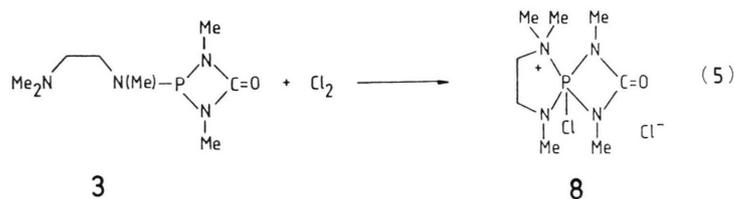
könnte dadurch eine Erniedrigung der Elektronendichte am Phosphorzentrum erzwungen und eine intramolekulare Donator-Akzeptor-Wechselwirkung begünstigt werden.

Die Umsetzung von **3** mit Methyljodid in äquimolarem Verhältnis lieferte dagegen nach (4) die Verbindung **7**:

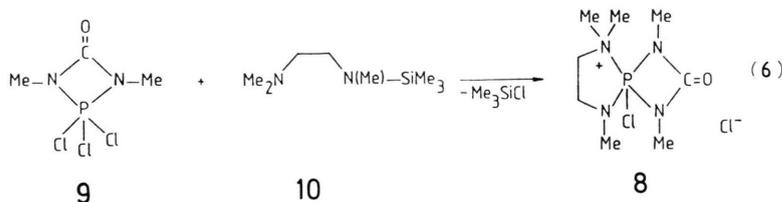


Die Integration der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bewies, daß eine Methylierung des endständigen Stickstoffatoms in **3** unter Ausbildung des Ammoniumiodids **7** erfolgte. Eine intramolekulare Donator-Akzeptor-Wechselwirkung konnte deshalb nicht mehr stattfinden.

Durch Addition von Chlor konnte die Elektronendichte am Phosphoratom von **3** derart erniedrigt werden, daß eine koordinative Bindung des Stickstoffatoms der Me_2N -Gruppierung zum Phosphor erfolgte:



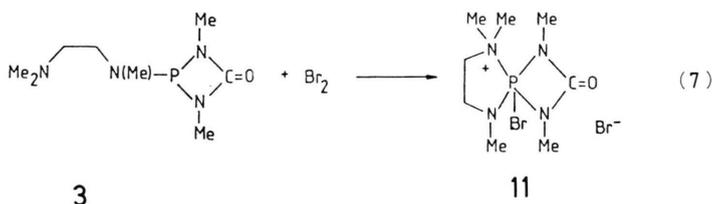
Die Umsetzung mit elementarem Chlor erfolgte durch Aufkondensieren der äquimolaren Menge des Halogens auf eine Lösung von **3** in Dichlormethan. Beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur fiel das Produkt **8** kontinuierlich als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 30% aus.



Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren bestätigten die vorgeschlagene Struktur von **8**.

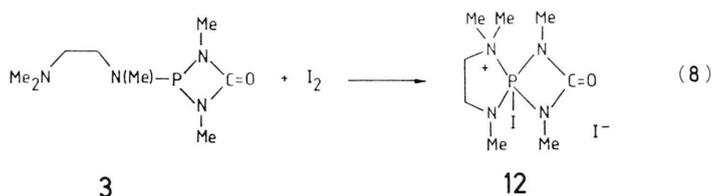
Die Darstellung des Spirophosphorans **11** erfolgte

durch Umsetzung von **3** mit elementarem Brom nach Gl. (7):



Das Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum ist mit $\delta -58$ ppm gegenüber dem des Chlorderivates leicht zu hohem Feld verschoben; denn durch den, im Vergleich zu Chlor, kleineren $-I$ -Effekt des Broms wird der Phosphorkern etwas schwächer entschirmt.

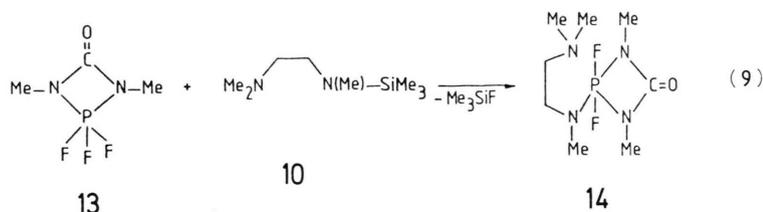
Die Umsetzung von **3** mit elementarem Iod lieferte, analog zu den Umsetzungen mit Chlor und Brom, das entsprechende Iod-Spirophosphoran **12**:



12 erwies sich als unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln wie Petrolether, Diethylether und Tetrachlorkohlenstoff. In polaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan und Acetonitril zersetzte sich **12** spontan in die Edukte **3** und Iod. Das abgespaltene Iod konnte durch Ausschütteln mit Tetrachlorkohlenstoff nach den üblichen Verfahren [4] nachgewiesen

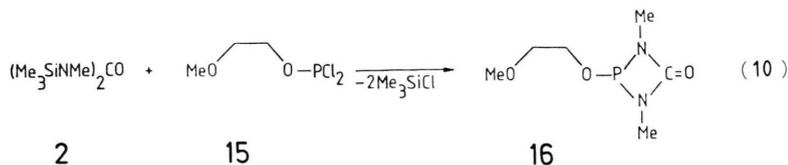
werden. Aufgrund der Instabilität von **12** in Lösung konnten keine NMR-Spektren aufgenommen werden. Die Identität von **12** wurde durch Elementaranalyse bestätigt.

Die Umsetzung von **10** mit **13** lieferte nicht das der Chlorverbindung **8** analoge Fluor-Spirophosphoran, sondern nach Gl. (9) die monocyclische Spezies **14**:



Die Abspaltung von Fluorid als Anion wird durch die geringe Polarisierbarkeit des Fluoridions verhindert. F^- stellt eine, im Vergleich zum Chlor- und Bromanion, schlechte Abgangsgruppe dar. Bedingt durch den kleinen Ionenradius wird weiterhin eine Stabilisierung der, im Vergleich zu den Fluoridanionen, relativ großen Kationen im Kristall erschwert.

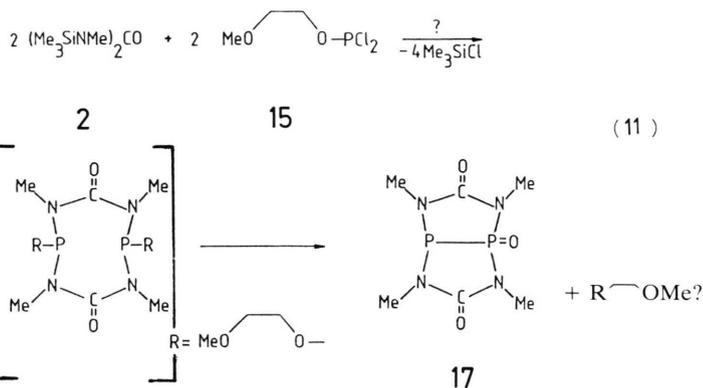
Die Umsetzung von **15** mit N,N'-Dimethyl-N,N'-bis(trimethylsilyl)harnstoff **2** in äquimolarem Verhältnis lieferte die zu **3** analoge Sauerstoffverbindung **16** (Gl. (10)):



Eine intramolekulare Donator-Akzeptor-Wechselwirkung vom endständigen Sauerstoffatom zum Phosphor wurde in **16** NMR-spektroskopisch nicht beobachtet.

Verbindung **16** konnte nur in geringer Ausbeute (24%) isoliert werden.

Die Umsetzung von **2** mit **15** im Molverhältnis 1:2 lieferte die von Roesky *et al.* [5] beschriebene Verbindung **17**. Aufgrund der NMR-Daten muß folgender Reaktionsverlauf angenommen werden:



Die Ausbeute an **17** konnte durch die Umsetzung nach (11) von 33% (Lit. [5]) auf 44% erhöht werden.

Experimenteller Teil

Die durchgeführten Umsetzungen wurden in konventionellen Glasapparaturen in trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden gereinigt, getrocknet und über Molekularsieb gelagert.

NMR-Messungen: AC-200 der Firma Bruker – 1H (200 MHz), ^{31}P (81 MHz); AM-400 der Firma Bruker – 1H (400 MHz); JNMC 60 HL Multikern der Firma JEOL – 1H (60 MHz), ^{19}F (56,4 MHz), ^{31}P (24,3 MHz); R 24B der Firma Perkin Elmer – 1H (60 MHz). Als Referenzsubstanzen dienen Dichlormethan (δ 5,35 ppm), Chloroform (δ 7,27 ppm) und Tetramethylsilan (δ 0 ppm) für die 1H -, H_3PO_4 (δ 0 ppm) für die ^{31}P - bzw. Trichlorfluormethan (δ 0 ppm) für die ^{19}F -Kernresonanzuntersuchungen.

Die Elementaranalysen führte das mikroanalytische Laboratorium Beller, Göttingen, aus.

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt:

N,N'-Dimethyl-N,N'-bis(trimethylsilyl)harnstoff (**2**) [6], N-Trimethylsilyl-N,N'-trimethylethylen-diamin (**10**) [7], 2-Chloro-1,1,3-trimethyl-3-aza-1-azonia-2 λ^3 -phospholidin-chlorid (**1**) [1], Phenylazid (**4**) [8], 1,3-Dimethyl-4-oxo-2,2,2-trifluor-1,3-diaza-2 λ^3 -phosphetidin (**13**) [9], 1,3-Dimethyl-4-oxo-2,2,2-trichlor-1,3-diaza-2 λ^5 -phosphetidin (**9**) [10], 2-Methoxyethyl-1-dichlorphosphit (**15**) [11].

Darstellung von

1,3-Dimethyl-2-[2-(N,N-dimethylamino)-ethylmethylamino]-1,3-diaza-2 λ^3 -phosphetidin-4-on (**3**)

Eine Lösung von 10,6 g (47 mmol) **2** in 80 ml Dichlormethan wurde nach dem Zutropfen von 9,5 g (47 mmol) **1** in 100 ml Dichlormethan 2 h bei R.T. gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde über eine 30-cm-Vigreux-Kolonnen fraktionierend destilliert.

Siedebereich: 86–92 °C/0,1 Torr; Ausbeute: 5,0 g; 49%. – ¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ [(CH₃)₂N] 2,26 ppm (s); δ [CH₂N(CH₃)P] 2,48 ppm (d), ³J_{PH} = 5,4 Hz; δ [N(CH₃)C(:O)N(CH₃)] 2,78 ppm (d), ³J_{PH} = 7,2 Hz; δ [CH₂–CH₂] 3,11 ppm (m). – ³¹P-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ 90,01 ppm (s).

C₈H₁₉N₄OP (218,24)

Gef. C 44,18 H 8,93 P 14,09,

Ber. C 44,03 H 8,77 P 14,19.

Darstellung von

4,6-[2-(N,N-dimethylamino)-ethylmethylamino]-5,10-diphenyl-1,3,7,9-tetramethyl-1,3,5,7,9,10-hexa-aza-4 λ^3 ,6 λ^5 -diphospha-dispiro[3.1.3.1]decan-2,8-dion (**6**)

Zu einer Lösung von 1,5 g (7 mmol) **3** in 10 ml Dichlormethan wurden 0,82 g (7 mmol) Phenylazid **4** getropft. Es wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum abkondensiert. Nach Zugabe von 20 ml Diethylether fiel **6** als weißer Feststoff aus, der dreimal mit je 5 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

Schmelzpunkt: 122–124 °C (Zers.); Ausbeute: 1,55 g; 73%. – ¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ [N(CH₃)C(:O)N(CH₃)] 2,00 ppm („t“); δ [(CH₃)₂N] 2,24 ppm (s); δ [(CH₃)₂NCH₂CH₂] 2,52 ppm (t); δ [CH₂N(CH₃)P] 2,77 ppm (m); δ [(CH₃)₂NCH₂CH₂] 2,88 ppm (br); δ [C₆H₅N] 7,10 ppm (m). – ³¹P-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ –66,56 ppm (s).

C₂₈H₄₈N₁₀O₂P₂ (618,70)

Gef. C 54,10 H 7,75 N 22,60,

Ber. C 54,36 H 7,82 N 22,64.

Darstellung von

1,3-Dimethyl-2-[2-(N,N,N-trimethylammonium)-ethylmethylamino]-1,3-diaza-2 λ^3 -phosphetidinon-iodid (**7**)

Zu einer Lösung von 2,85 g (13 mmol) **3** in 15 ml Dichlormethan wurden unter Eiskühlung 1,86 g (13 mmol) Methyljodid getropft. Es wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum weitgehend abkondensiert. Verbindung **7** fiel dabei als weißer Feststoff aus. Das Produkt wurde über eine Umkehrfritte abfiltriert und viermal mit je 3 ml Diethylether gewaschen. Anschließend wurde im Vakuum getrocknet.

Schmelzpunkt: 94–98 °C (Zers.); Ausbeute: 4,41 g; 94%. – ¹H-NMR-Spektrum in CD₃CN: δ [CH₂N(CH₃)P] 2,66 ppm (d), ³J_{PH} = 8,3 Hz; δ [N(CH₃)C(:O)N(CH₃)] 2,74 ppm (d), ³J_{PH} = 7,8 Hz; δ [(CH₃)₂N] 3,14 ppm (s); δ [CH₂CH₂] 3,43 ppm (m). – ³¹P-NMR-Spektrum in CD₃CN: δ 98 ppm (s).

C₉H₂₂N₄OP (360,18)

Gef. C 30,07 H 6,27 N 14,85,

Ber. C 30,01 H 6,16 N 15,56.

Darstellung von

4-Chloro-2-oxo-1,3,5,5,8-pentamethyl-1,3,8-triaza-5-azonia-4 λ^5 -phosphaspiro[3.4]octanyl-chlorid (**8**)

Weg A: Umsetzung von **3** mit elementarem Chlor

Zu 2,0 g (9 mmol) **3** in 20 ml Dichlormethan wurde in einem Bombenrohr 0,7 g (10 mmol) Chlor kondensiert und die Mischung über Nacht im Kältebad (–80 °C) auf R.T. erwärmt. Lösungsmittel und überschüssiges Chlor wurden im Vakuum abkondensiert. Das Produkt wurde mit 20 ml Diethylether aufgeschlämmt, abfiltriert, mit ca. 5 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Schmelzpunkt: 140–142 °C (Zers.); Ausbeute: 0,8 g; 30%.

Weg B: Umsetzung von **9** mit **10** in äquimolarem Verhältnis

Zu 12,28 g (55 mmol) **9** in 70 ml Dichlormethan wurden bei R.T. 9,63 g (55 mmol) **10** in 50 ml Dichlormethan getropft. Es wurde 30 min gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum abkondensiert. Der zurückbleibende weiße Feststoff wurde mit 20 ml Diethylether aufgeschlämmt, abfiltriert, mit Diethylether (ca. 5 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Schmelzpunkt: 139–141 °C (Zers.); Ausbeute: 15,3 g; 96%. – ¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃ (bei 273 K): δ [NCH₃–C(:O)–NCH₃] 2,70 und 3,19 ppm (2 d), ³J_{PH} = 14 und 17 Hz; δ [(CH₃)₂N] 3,38 und 3,51 ppm (2 d), ³J_{PH} = 10 Hz; δ [CH₂N(CH₃)] 3,19 ppm (d), ³J_{PH} = 17 Hz. – ³¹P-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ –40 ppm (s).

C₈H₁₉Cl₂N₄OP (289,14)

Gef. C 33,08 H 6,65 Cl 24,35,

Ber. C 33,23 H 6,62 Cl 24,52.

Darstellung von

4-Bromo-2-oxo-1,3,5,5,8-pentamethyl-1,3,8-triaza-5-azonia-4λ⁵-phosphaspiro[3.4]octanyl-bromid (**11**)

Zu einer Lösung von 2,1 g (9,6 mmol) **3** in 40 ml Dichlormethan wurden unter Eiskühlung 2,0 g (12,5 mmol) Brom in 30 ml Dichlormethan getropft. Es wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt und die flüchtigen Bestandteile anschließend im Vakuum abkondensiert. Der zurückbleibende weiße Feststoff wurde mit 50 ml Diethylether aufgeschlämmt, abfiltriert und mit ca. 10 ml Diethylether gewaschen. Anschließend wurde im Vakuum getrocknet.

Schmelzpunkt: 108 °C (Zers.); Ausbeute: 3,32 g; 91%. – ³¹P-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ –58 ppm (s).

C₈H₁₉Br₂N₄OP (378,05)

Gef. C 25,30 H 5,10 N 14,80,

Ber. C 25,42 H 5,07 N 14,82.

Darstellung von

4-Iodo-2-oxo-1,3,5,5,8-pentamethyl-1,3,8-triaza-5-azonia-4λ⁵-phosphaspiro[3.4]octanyl-iodid (**12**)

Zu 2,30 g (10 mmol) **3** in 30 ml Diethylether wurde unter Eiskühlung eine Lösung von 2,60 g (10 mmol) Iod, gelöst in 30 ml Diethylether, getropft. Die Reaktionslösung entfärbte sich nach Zugabe der Iodlösung sofort und **12** fiel kontinuierlich als gelber Feststoff aus. Das Produkt wurde abfiltriert, mit ca. 10 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Schmelzpunkt: 94 °C (Zers.); Ausbeute: 4,46 g; 95%.

C₈H₁₉I₂N₄OP (472,05)

Gef. C 20,26 H 4,20 I 53,70,

Ber. C 20,36 H 4,06 I 53,77.

Darstellung von

2,2-Difluoro-1,3-dimethyl-2-[2-(N,N-dimethyl-amino)-ethylmethylamino]-1,3-diaza-2λ⁵-phosphetidin-4-on (**14**)

Zu einer Lösung von 2,3 g (16 mmol) **13** in 20 ml Dichlormethan wurden 2,74 g (16 mmol) **10** getropft. Es wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt und die flüchtigen Bestandteile anschließend

im Vakuum abkondensiert. Verbindung **14** wurde durch Zusatz von 30 ml Diethylether gefällt, abfiltriert, mit ca. 5 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Schmelzpunkt: 110 °C (Zers.); Ausbeute: 1,50 g; 42%. – ¹H-NMR-Spektrum in CH₂Cl₂: δ [(CH₃)₂N] 2,10 ppm (s); δ [CH₂N(CH₃)] 2,50 ppm (d), ³J_{PH} = 14 Hz; δ [N(CH₃)C(:O)N(CH₃)] (d), ³J_{PH} = 14 Hz. – ³¹P-NMR-Spektrum in CH₂Cl₂: δ –54 ppm (t), ¹J_{PF} = 846 Hz. – ¹⁹F-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ –74 ppm (d), ¹J_{PF} = 870 Hz.

Darstellung von

1,3-Dimethyl-2-(2-methoxyethoxy)-1,3-diaza-2λ³-phosphetidin-4-on (**16**)

Einer Lösung von 3,04 g (13 mmol) **2** in 20 ml Dichlormethan wurden 2,30 g (13 mmol) **15**, gelöst in 20 ml Dichlormethan, tropfenweise im Verlauf von 30 min zugesetzt. Es wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und die flüchtigen Bestandteile anschließend im Vakuum abkondensiert. Der Rückstand wurde im Vakuum fraktionierend destilliert.

Siedepunkt: 60 °C (0,1 Torr); Ausbeute: 0,6 g; 24%. – ¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ [NCH₃–C(:O)–NCH₃] 2,85 ppm (d), ³J_{PH} = 7 Hz; δ [CH₃O] 3,35 ppm (s); δ [CH₂CH₂] 3,70 ppm (m). – ³¹P-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ 104 ppm (s).

Bildung von

2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8-tetraaza-1λ⁴-5λ³-diphosphabicyclo[3.3.0]octan-3,7-dion-1-oxid (**17**)

Einer Lösung von 11,5 g (65 mmol) **15** in 100 ml Dichlormethan wurden 7,58 g (33 mmol) **2**, gelöst in 50 ml Dichlormethan innerhalb von 2 h tropfenweise zugesetzt. Es wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum abkondensiert. Zurück blieb eine Suspension eines weißen Feststoffes, die mit 50 ml Diethylether versetzt wurde, um die Fällung zu vervollständigen.

Verbindung **17** wurde abfiltriert, mit 10 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 1,1 g **17** isoliert.

Das Filtrat wurde im Vakuum vom Diethylether befreit und zwei Wochen bei Raumtemperatur aufbewahrt. Danach konnten weitere 0,7 g **17** isoliert werden.

Schmelzpunkt: 234 °C (Zers.); Ausbeute: 1,8 g; 44%. – ¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ [NCH₃–P(:O)–NCH₃] 3,01 ppm („t“), N_{PH} = 11 Hz; δ [NCH₃–P–NCH₃] 3,07 ppm („t“), N_{PH} = 7 Hz, N = [³J(HP)] + [⁴J(HP)]. – ³¹P-NMR-Spektrum in CDCl₃: δ 19,8 ppm (s).

C₆H₁₂N₄O₃P₂ (250,13)

Ber. C 28,83 H 4,80 N 22,40,

Gef. C 28,30 H 4,77 N 21,86.

- [1] G. Bettermann, D. Schomburg und R. Schmutzler, *Phosphorus and Sulfur* **28**, 327 (1986).
- [2] W. Becker und R. Schmutzler, *Phosphorus and Sulfur* **37**, 231 (1988).
- [3] Yu. G. Gololobov, I. N. Zhmurova und L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **37**, 437 (1981).
- [4] H. Hofmann und G. Jander, „Qualitative Analyse“, Sammlung Göschen, Band 2619, S. 262, Walter de Gruyter, Berlin (1972).
- [5] H. W. Roesky und D. Amirzadeh-Asl, *Z. Naturforsch.* **38b**, 460 (1983).
- [6] J. F. Klebe, J. B. Bush Jr. und J. E. Lyons, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 4400 (1964).
- [7] R. Krebs, D. Schomburg und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.* **40b**, 282 (1985).
- [8] R. O. Lindsay und C. F. H. Allen, *Org. Synth. Coll. Vol.* **3**, 710 (1955).
- [9] R. E. Dunmur und R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. (A)*, **1971**, 1289.
- [10] H. Ulrich und A. A. R. Sayigh, *J. Org. Chem.* **30**, 2779 (1965).
- [11] L. V. Nesterov, N. E. Krepysheva und R. I. Mutalopova, *Zhur. Obshch. Khim.* **35**, 2050 (1965).