

This article was downloaded by:
On: 29 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON 2-AMINO- UND 2-METHOXYSUBSTITUIERTEN BENZODIAZAPHOSPHORINONEN MIT PHOSPHOR IN DEN KOORDINATIONSZAHLEN DREI, VIER UND FÜNF

Carsten Melnicky^a, Ion Neda^a, Reinhard Schmutzler^a

^a Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Braunschweig, Germany

To cite this Article Melnicky, Carsten , Neda, Ion and Schmutzler, Reinhard(1995) 'DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON 2-AMINO- UND 2-METHOXYSUBSTITUIERTEN BENZODIAZAPHOSPHORINONEN MIT PHOSPHOR IN DEN KOORDINATIONSZAHLEN DREI, VIER UND FÜNF', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 106: 1, 65 — 73

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509508027890

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509508027890>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON 2-AMINO- UND 2-METHOXYSUBSTITUIERTEN BENZODIAZAPHOSPHORINONEN MIT PHOSPHOR IN DEN KOORDINATIONSZAHLEN DREI, VIER UND FÜNF

CARSTEN MELNICKY, ION NEDA und REINHARD SCHMUTZLER
*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität,
Postfach 3329, D-38023 Braunschweig, Germany*

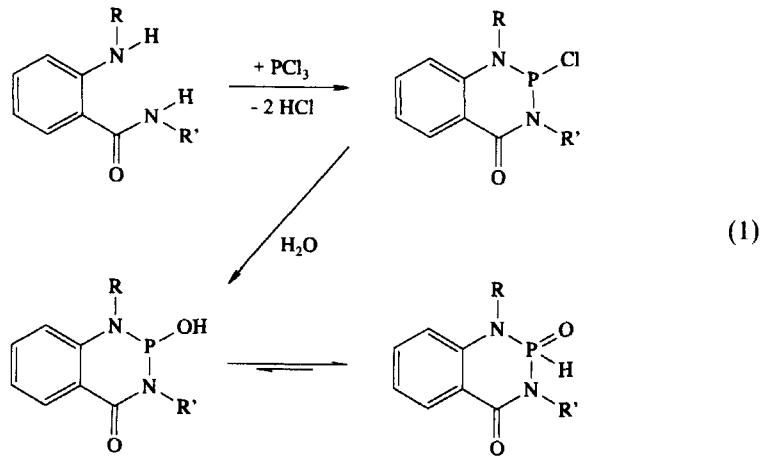
(Received April 18, 1995; in final form May 4, 1995)

This communication describes the preparation of methoxy (**4–6**) and dimethylamino (**7–9**) derivatives of the reactive chlorodiazaphosphorinone heterocycles, **1–3**, using trimethylsilylmethylether and trimethylaminosilane, respectively, as reagents. The methoxy compounds **4** and **5** were converted into the P(:O)Cl-derivatives **10** and **11** by reaction with sulfonyl chloride. The PNH(CH₂CH₂Cl) derivative **12** was obtained in the reaction of the phosphoryl chloride **11** with 2-chloroethylamine hydrochloride/triethylamine. The P(III) derivative **7** and the previously known compound **14** were oxidized to the phosphoryl (λ^3P) species **13** and **15**, using the urea/hydrogen peroxide 1:1 adduct. Finally, the oxidative addition of two molecules of hexafluoroacetone to **9**, with formation of the perfluoropinacolyl spirophosphorane **16** is described. The characterization of the new compounds rests on their n.m.r. (¹H-, ¹³C-, ¹⁹F-, and ³¹P-) spectral, and mass spectrometric data, in addition to elemental analyses.

Key words: 1,3,2-benzodiazaphosphorin-4-ones, halogen substitution, rearrangement, oxidation reactions, spirophosphoranes.

EINLEITUNG

Die Umsetzung von N, N'-substituierten Anthranilamiden mit Phosphortrichlorid wurde erstmals von Coppola *et al.* beschrieben.^{1,2} Während dabei Benzodiazaphosphorinone mit vierfach koordiniertem Phosphor isoliert wurden (Gleichung



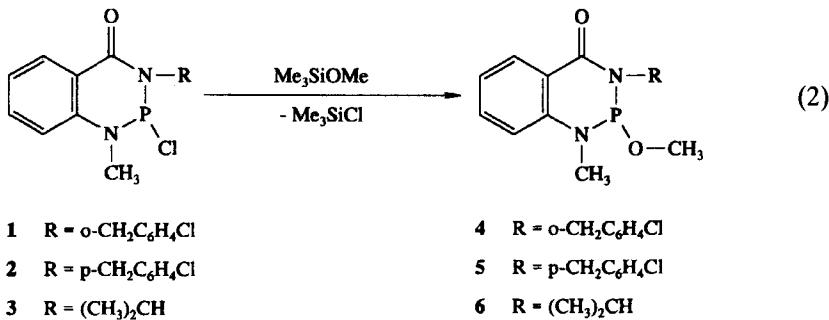
(1)), wurde das N-substituierte Chlor-benzodiazaphosphorinon lediglich als Zwischenprodukt postuliert. Weitere Derivate dieses heterocyclischen Systems wurden seitdem von R. Chen sowie R. Bao dargestellt.^{3,4} Die erstmals von I. Neda *et al.*⁵ beschriebene Darstellung des 5,6-Benzo-2-chlor-1,3,2-diazaphosphorinons mit Methyl-substituenten am Stickstoff bietet aufgrund einer breiten Palette von möglichen Ausgangsstoffen und Folgereaktionen ein großes Potential zur Synthese neuer phosphorsubstituierter N,N'-Dialkylbenzodiazaphosphorinone.

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese und Charakterisierung einiger 2-amino- und 2-methoxysubstituierter λ^3 -Benzodiazaphosphorinone, die aus den entsprechenden 2-Chlorverbindungen mittels bekannter Substitutionsreaktionen dargestellt und anschließend in ihre λ^4P -sowie λ^5P -Derivate überführt wurden.

DISKUSSION

Darstellung von 4–6

Die Substitution des Chloratoms in Verbindungen des Typs 1–3 durch die Methoxygruppe ist literaturbekannt.^{6–8} Die Darstellung der Verbindungen 4–6 erfolgte durch Umsetzung der Chlorbenzodiazaphosphorinone 1–3 mit Trimethylsilylmethylether in äquimolarem Verhältnis entsprechend Gleichung (2). Zur Vermeidung der Bildung von unerwünschten Nebenprodukten wurde unter Kühlung mit Eis (0°C) gearbeitet. Aufgrund der hohen Reaktivität der Trimethylsilylverbindung, die in der thermodynamisch günstigen Abspaltung von Chlortrimethylsilan begründet liegt, laufen die Umsetzungen bereits innerhalb von 1 h nahezu quantitativ ab.

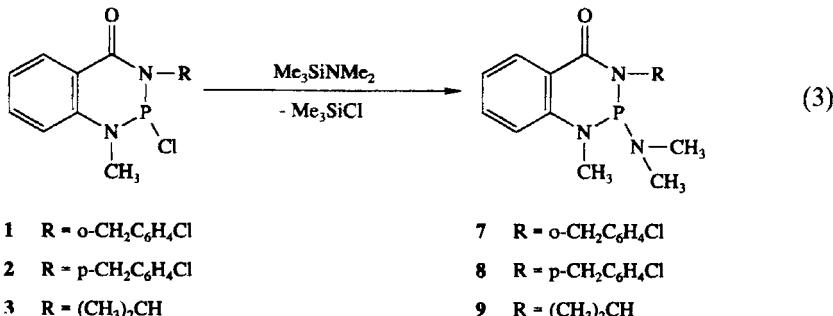


Die Phosphorinone 4–6 wurden ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch, EI-massenspektrometrisch sowie elementaranalytisch charakterisiert, wobei die jeweiligen Verschiebungen und Kopplungskonstanten im für diese Verbindungsklasse üblichen Bereich liegen und keine Besonderheiten aufweisen (siehe Experimenteller Teil).

Darstellung von 7–9

Analog der Darstellung der Verbindungen 4–6 führten die Umsetzungen äquimolarer Mengen der Chlorbenzodiazaphosphorinon-Systeme 1–3 mit Dimethyl-

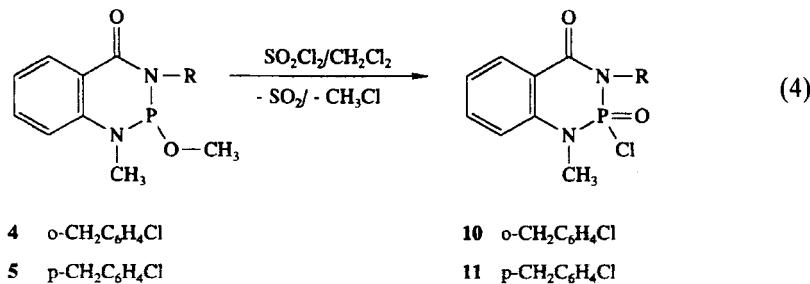
aminotrimethylsilan unter Kühlung mit Eis (0°C) binnen einer Reaktionsdauer von 1 h in hohen Ausbeuten zu den gewünschten 2-(N,N-dimethylamino)-substituierten Derivaten **7–9** (Gleichung (3)).



Die Umsetzung von Chlorphosphinen mit Aminosilanen stellt eine elegante Synthesemethode für Aminophosphine dar.^{9–13} Der große Vorteil dieser Methode gegenüber der Umsetzung mit nicht silylierten Aminen liegt dabei im protonenfreien Verlauf der Reaktion begründet, da die P-N-Bindung protolytisch wieder gespalten werden könnte.

Darstellung von **10** und **11**

Die 5,6-Benzo-2-chlor-2-oxo-1,3,2-diazaphosphorinone **10** und **11** wurden aus den 2-methoxy-substituierten Edukten **3** und **4** mittels Sulfurylchlorid in Dichlormethan bei 0°C in guten Ausbeuten synthetisiert (Gleichung (4)).⁸

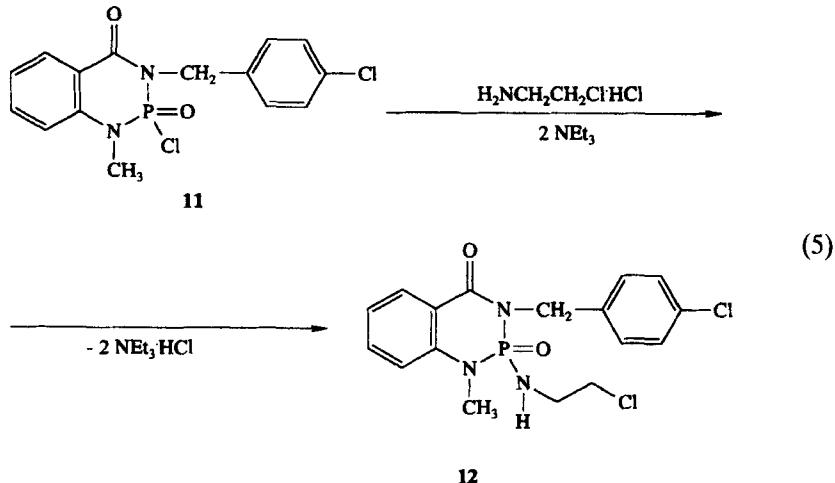


Die $\delta^{(31)\text{P}}$ - und $\delta^{(13)\text{C}}$ -Werte der Verbindungen **10** und **11** zeigen durch den Übergang von λ^3 - zum λ^4 -Phosphorsystem die erwartete charakteristische Hochfeldverschiebung, während die J(PC)-Kopplungskonstanten aufgrund der Oxidation des Phosphoratoms eine typische Erniedrigung ihrer Beträge erkennen lassen (siehe Experimenteller Teil).

Darstellung von **12**

Aufgrund der Instabilität von 2-Chlorethylamin bei Raumtemperatur wurde zur Darstellung von **12** 2-Chlorethylaminhydrochlorid verwendet, wobei durch lang-

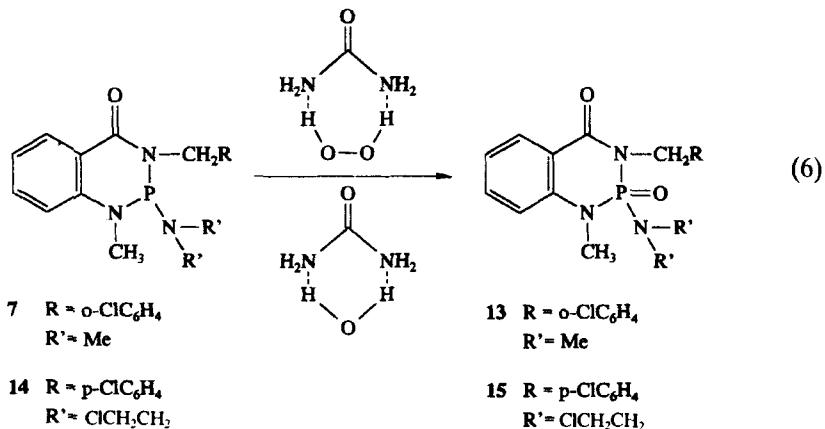
same Zugabe von Triethylamin während der Umsetzung das Amin freigesetzt wurde und mit **11** reagierte (Gleichung (5)).⁸



Verbindung **12** konnte nach Abziehen des Lösungsmittels durch Extraktion mit Diethylether leicht vom Nebenprodukt Triethylaminhydrochlorid abgetrennt und in guter Ausbeute isoliert werden.

Darstellung von **13** und **15**

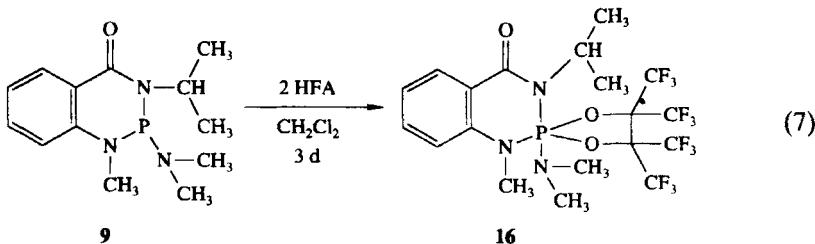
Die Phosphorylverbindungen **13** und **15** wurden durch Umsetzung der entsprechenden Edukte **7** und **14** mit dem Wasserstoffperoxid-Harnstoff-1:1-Addukt als gelbfarbige Feststoffe in relativ guten Ausbeuten erhalten (Gleichung (6)).



Neben der einfacheren, in der leichten Abtrennbarkeit des Harnstoff-Wasser-Addukts begründeten Aufarbeitung sind ein wasserfreier und somit eine Hydrolyse vermeidender Reaktionsverlauf sowie überwiegend höhere Ausbeuten entscheidende Pluspunkte gegenüber der Oxidation von **7** und **14** mittels wäßriger Wasserstoffperoxidlösung.¹²

Darstellung von 16

Zur Umsetzung des Phosphorinons **9** mit Hexafluoraceton (HFA) wurde dieses in Dichlormethan vorgelegt und HFA im Molverhältnis von etwa 1:5 bei -196°C aufkondensiert, ehe nach Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur 3 d gerührt wurde (Gleichung (7)).



Das unter C-C-Bindungsknüpfung zweier HFA-Moleküle gebildete und eine als Fünfring an das λ^3 -Phosphoratom geknüpfte Perfluorinakolgruppierung enthaltende Spirophosphophorinan **16** wurde aus Diethylether in guten Ausbeuten kristallisiert und ^1H -, ^{13}C -, ^{19}F -, ^{31}P -NMR, IR-spektroskopisch, EI-massenspektrometrisch sowie elementaranalytisch identifiziert (siehe Experimenteller Teil).

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in geschlossenen Systemen in einer Atmosphäre von nachgereinigtem Stickstoff (BTS-Katalysator; BASF AG) als Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet.¹⁴ Die Abkürzung "i.V." bezieht sich auf einen Druck von 0.05 mm Hg bei 25°C.

NMR-Spektren: AC 200 der Firma Bruker, ^1H : 200.1 MHz; ^{13}C : 50.3 MHz; ^{19}F : 188.3 MHz; ^{31}P : 81.0 MHz. Die Werte der chemischen Verschiebungen sind in δ -Einheiten (ppm) gegen Tetramethylsilan (TMS) (^1H , ^{13}C , extern), CFCl_3 (^{19}F , extern), 85%ige Phosphorsäure (^{31}P , extern), die Kopplungsanstanten J in Hertz (Hz) angegeben. Die chemische Verschiebung ist mit positivem Vorzeichen angegeben, wenn die Absorption, relativ zum Standard, zu tieferem Feld erfolgt und umgekehrt.

Massenspektren wurden von der zentralen Einrichtung "Massenspektrometrie" der Chemischen Institute der Technischen Universität Braunschweig auf dem Gerät Finnigan MAT 8430 aufgenommen. Die Signalintensitäten sind in %, bezogen auf den Basispeak (100%), angegeben. Das Infrarotspektrum von Verbindung **16** (Angaben in cm^{-1}) wurde auf einem Beckman-IR-4260-Spektrometer an einer Lösung in Hexan in NaCl-Küvette mit Kompensation des Lösungsmittels aufgenommen. Mit Ausnahme der Verbindung **16** (Fa. Beller, Göttingen) wurden sämtliche Elementaranalysen im Analytischen Laboratorium des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt.

Die Schmelzpunkte wurden auf einem Schmelzpunktbestimmungs-Gerät 510 der Firma Büchi bestimmt. Die Messungen erfolgten dabei in zugeschmolzenen Kapillaren. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Ausgangsverbindungen: 5,6-Benzo-2-chlor-1-methyl-3-o-chlorbenzyl-1,3,2-diazaphosphorin-4-on¹⁵; 5,6-Benzo-2-chlor-1-methyl-3-p-chlorbenzyl-1,3,2-diazaphosphorin-4-on²¹⁵; 5,6-Benzo-2-chlor-3-isopropyl-1-methyl-1,3,2-diazaphosphorin-4-on³¹²; Trimethylsilylmethylether¹⁶; Dimethylaminotrimethylsilan¹⁷; 5,6-Benzo-2-[bis(2-chlorethyl)amino]-1-methyl-3-p-chlorbenzyl-1,3,2-diazaphosphorin-4-on^{14,15}. Folgende Verbindungen waren käuflich erhältlich: 2-Chlorethylaminohydrochlorid (Fa. Janssen Chimica); Wasserstoffperoxid-Harnstoff-1:1-Addukt (Fa. E. Merck, Darmstadt); Sulfurylchlorid; Hexafluoracetone (Geschenk der Fa. Daikin Kogyo Ltd., Osaka, Japan).

Darstellung von 5,6-Benzo-2-methoxy-1-methyl-3-o-chlorbenzyl-1,3,2-phosphorin-4-on 4. Zu einer Lösung von 1.9 g (5.6 mmol) **1** in 20 ml Dichlormethan wurden 0.58 g (5.6 mmol) Trimethylsilylmethylether, gelöst in 5 ml Dichlormethan, binnen 30 min bei 0°C getropft. Anschließend wurde die Reaktions-

mischung bei RT 1 h gerührt, das Lösungsmittel sowie flüchtige Bestandteile i.V. abgezogen und der Rückstand (gelber Feststoff) i.V. getrocknet. Fp.: 76–77 °C; Ausbeute: 1.63 g (87.0%)

¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃; δ = 3.16 (d, 3 H, ³J(PH) = 9.5 Hz, PNCH₃); 3.32 (d, 3 H, ³J(PH) = 13.1 Hz, POCH₃); 4.69–5.36 (m, 2 H, CH₂C₆H₄Cl); 6.92–8.27 (m, 8 H, Aromaten-H). —¹³C-NMR-Spektrum in CDCl₃ (hier und im folgenden werden zur Zuordnung der ¹³C-NMR-Resonanzen die DEPT-Spektren herangezogen): δ = 36.25 (d, ²J(PC) = 44.3 Hz, PNCH₃); 46.76 (d, ²J(PC) = 35.0 Hz, PNCH₂); 51.94 (d, ²J(PC) = 1.9 Hz, POCH₃); 113.74–135.20 (11s, 11 Aromaten-C); 145.95 (d, ²J(PC) = 9.0 Hz, Aromaten-C6; C6 bedeutet hier und im folgendem das der N(CH₃)-Gruppe benachbarte Kohlenstoffatom des aromatischen Rings); 164.10 (s, C(:O)NP). —³¹P-NMR-Spektrum in CDCl₃; δ = 105.72 (s). —EI-MS: m/z (%): 334 (0.5) [M]⁺; 319 (1.6) [M - CH₃]⁺; 303 (3) [M - OCH₃]⁺; 299 (100) [M - Cl]⁺; 193 (5) [M - OCH₃ - C₆H₄Cl + H]⁺; 125 (16) [CH₂C₆H₄Cl]⁺; 118 (2) [C₆H₄C(:O)N]⁺; 104 (6) [C₆H₄C(:O)]⁺.

C₁₆H₁₆ClN₂O₂P (334.74) Ber.: C 57.41 H 4.82 N 8.37%
Gef.: C 57.28 H 4.87 N 8.33%

Darstellung von 5,6-Benzo-2-methoxy-1-methyl-3-p-chlorbenzyl-1,3,2-diazaphosphorin-4-on 5. Reaktionsführung und Aufarbeitung wie für **4** beschrieben. Ansatz: 2.27 g (6.7 mmol) **2** in 25 ml Dichlormethan; 0.7 g (6.7 mmol) Trimethylsilylmethylether.

Der ölige Rückstand erstarnte über Nacht bei RT zu einem gelben Feststoff. Fp.: 69–73 °C; Ausbeute: 2.08 g (92.8%)

¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃; δ = 3.03 (d, 3 H, ³J(PH) = 9.1 Hz, PNCH₃); 3.28 (d, 3 H, ³J(PH) = 13.0 Hz, POCH₃); 4.74–5.03 (m, 2 H, CH₂C₆H₄Cl); 6.88–8.24 (m, 8 H, Aromaten-H). —¹³C-NMR-Spektrum in CDCl₃; δ = 36.10 (d, ²J(PC) = 43.9 Hz, PNCH₃); 48.82 (d, ²J(PC) = 34.7 Hz, PNCH₂); 51.63 (s, POCH₃); 113.71–136.59 (11s, 11 Aromaten-C); 145.95 (d, ²J(PC) = 9.2 Hz, Aromaten-C6); 163.86 (d, ²J(PC) = 7.2 Hz, C(:O)NP). —³¹P-NMR-Spektrum in CDCl₃; δ = 103.78 (s). —EI-MS: m/z (%): 334 (3.5) [M]⁺; 319 (0.8) [M - CH₃]⁺; 303 (0.7) [M - OCH₃]⁺; 223 (1.2) [M - C₆H₄Cl]⁺; 221 (6) [M - C₆H₄Cl - 2 H]⁺; 147 (100) [M - POCH₃ - CH₂C₆H₄Cl]⁺; 133 (12) [C₆H₄C(:O)NCH₃]⁺; 125 (9) [CH₂C₆H₄Cl]⁺.

C₁₆H₁₆ClN₂O₂P (334.74) Ber.: C 57.41 H 4.82 N 8.37%
Gef.: C 56.52 H 4.89 N 8.08%

Darstellung von 5,6-Benzo-2-methoxy-3-isopropyl-1-methyl-1,3,2-diazaphosphorin-4-on 6. Reaktionsführung und Aufarbeitung wie für **4** beschrieben. Ansatz: 0.45 g (1.8 mmol) **3** in 10 ml Dichlormethan; 0.18 g (1.8 mmol) Trimethylsilylmethylether.

Das Produkt fiel als rotes Öl an, das 1 d i.V. getrocknet wurde. Ausbeute: 0.39 g (88.6%)

¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃; δ = 1.43 (d, 6 H, ³J(HH) = 6.9 Hz, CH(CH₃)₂); 3.11 (d, 3 H, ³J(PH) = 9.4 Hz, PNCH₃); 3.30 (d, 3 H, ³J(PH) = 13.4 Hz, POCH₃); 4.77–4.90 (m, 1H, CH(CH₃)₂); 6.68–8.24 (m, 4 H, C₆H₄). —¹³C-NMR-Spektrum in CDCl₃; δ = 21.91, 22.58 (2d, ³J(PC) = 12.3, 11.9 Hz, CH(CH₃)₂); 36.62 (d, ²J(PC) = 46.0 Hz, PNCH₃); 47.34 (d, ²J(PC) = 26.7 Hz, CH(CH₃)₂); 51.56 (s, POCH₃), 113.48–133.51 (5s, 5 Aromaten-C); 145.08 (d, ²J(PC) = 8.4 Hz, Aromaten-C6); 163.59 (d, ²J(PC) = 6.5 Hz, C(:O)NP). —³¹P-NMR-Spektrum in CDCl₃; δ = 98.76 (s). —EI-MS: m/z (%): 252 (100) [M]⁺; 237 (13) [M - CH₃]⁺; 221 (19) [M - OCH₃]⁺; 210 (77) [M - C(CH₃)₂]⁺; 195 (67) [M - NC(CH₃)₂]⁺; 179 (80) [M - OCH₃ - C(CH₃)₂]⁺; 132 (36) [C₆H₄C(:O)NN]⁺; 104 (49) [C₆H₄C(:O)]⁺; 77 (21) [C₆H₄]⁺.

C₁₂H₁₁N₂O₂P (252.25) Ber.: C 57.14 H 6.80 N 11.11%
Gef.: C 56.68 H 6.75 N 11.04%

Darstellung von 5,6-Benzo-2-(N,N-dimethylamino)-1-methyl-3-o-chlorbenzyl-1,3,2-diazaphosphorin-4-on 7. Zu einer eisgekühlten Lösung von 1.9 g (5.6 mmol) **1** in 20 ml Dichlormethan wurden binnen 30 min 0.66 g (5.6 mmol) Dimethylaminotrimethylsilan in 5 ml Dichlormethan getropft. Nach einstündigem Rühren bei RT wurden Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile der Reaktionsmischung i.V. abgezogen. Der zurückbleibende gelbe, kautschukartige Rückstand wurde 1 d i.V. getrocknet.

Die Konsistenz der Verbindung ermöglichte keine massenspektrometrische sowie elementaranalytische Untersuchung. Ausbeute: 1.79 g (92.0%)

¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃; δ = 2.36 (d, 6 H, ³J(PH) = 8.9 Hz, PN(CH₃)₂); 3.11 (d, 3 H, ³J(PH) = 13.3 Hz, PNCH₃); 4.69–5.25 (m, 2 H, CH₂C₆H₄Cl); 6.79–8.22 (m, 8 H, Aromaten-H). —¹³C-NMR-Spektrum in CDCl₃; δ = 35.82 (d, ²J(PC) = 42.0 Hz, PNCH₃); 37.75 (d, ²J(PC) = 18.7 Hz, PN(CH₃)₂); 45.88 (d, ²J(PC) = 34.1 Hz, PNCH₂); 113.27–135.67 (11s, 11 Aromaten-C); 146.80 (d,

$^2J(\text{PC}) = 10.1$ Hz, Aromaten-C6); 164.59 (d, $^2J(\text{PC}) = 7.9$ Hz, C(:O)NP). — ^{31}P -NMR-Spektrum in CDCl_3 ; $\delta = 92.51$ (s).

Darstellung von 5,6-Benzo-2-(N,N-dimethylamino)-1-methyl-3-p-chlorbenzyl-1,3,2-diazaphosphorin-4-on 8. Reaktionsführung und Aufarbeitung wie für **7** beschrieben. Ansatz: 1.41 g (4.16 mmol) **2** in 15 ml Dichlormethan; 0.49 g (4.18 mmol) Dimethylaminotrimethylsilan.

Das Produkt fiel als gelbes Öl an, das 4 h i.V. getrocknet wurde. Ausbeute: 1.35 g (93.3 %)

^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 ; $\delta = 2.28$ (d, 6 H, $^3J(\text{PH}) = 8.7$ Hz, $\text{PN}(\text{CH}_3)_2$); 3.09 (d, 3 H, $^3J(\text{PH}) = 13.3$ Hz, PNCH_3); 4.76 (d, 2 H, $^3J(\text{PH}) = 15.6$ Hz, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$); 6.76–8.19 (m, 8 H, Aromaten-H). — ^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 ; $\delta = 35.73$ (d, $^2J(\text{PC}) = 41.7$ Hz, PNCH_3); 37.63 (d, $^2J(\text{PC}) = 18.7$ Hz, $\text{PN}(\text{CH}_3)_2$); 48.59 (d, $^2J(\text{PC}) = 34.0$ Hz, PNCH_2); 113.22–137.24 (11s, 11 Aromaten-C); 146.64 (d, $^2J(\text{PC}) = 10.2$ Hz, Aromaten-C6); 164.53 (d, $^2J(\text{PC}) = 7.9$ Hz, C(:O)NP). — ^{31}P -NMR-Spektrum in CDCl_3 ; $\delta = 92.95$ (s). —EI-MS: m/z (%): 347 (20) [M]⁺; 303 (97) [M - N(CH_3)₂]⁺; 125 (100) [$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$]⁺; 104 (6) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(:\text{O})$]⁺; 89 (10) [NP(CH_3)₂]⁺; 77 (8) [C_6H_5]⁺.

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{ClN}_3\text{OP}$ (347.78) Ber.: C 58.71 H 5.51 N 12.08%
Gef.: C 57.91 H 5.50 N 11.28%

Darstellung von 5,6-Benzo-2-(N,N-dimethylamino)-3-isopropyl-1-methyl-1,3,2-diazaphosphorin-4-on 9. Reaktionsführung und Aufarbeitung wie für **7** beschrieben. Ansatz: 1.87 g (7.3 mmol) **3** in 20 ml Dichlormethan; 0.86 g (7.3 mmol) Dimethylaminotrimethylsilan. Die anfangs rote Lösung von **3** färbte sich nach Zugabe einiger Tropfen des Aminosilans gelb.

Das Produkt fiel als gelblicher Feststoff an, der 4 h i.V. getrocknet wurde. Fp.: 98–102°C; Ausbeute: 1.79 g (92.6 %)

^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 ; $\delta = 1.30$, 1.36 (2d, 2 × 3 H, $^3J(\text{HH}) = 6.9$, 6.8 Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 2.35 (2d, 6 H, $^3J(\text{PH}) = 8.7$ und 8.8 Hz, $\text{PN}(\text{CH}_3)_2$); 3.07 (d, 3 H, $^3J(\text{PH}) = 13.9$ Hz, PNCH_3); 4.60–4.73 (m, 1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); $\delta = 6.69$ –8.14 (m, 4 H, Aromaten-H). — ^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 ; $\delta = 21.28$, 21.63 (2d, $^3J(\text{PC}) = 10.7$, 11.7 Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 36.04 (d, $^2J(\text{PC}) = 43.9$ Hz, PNCH_3); 37.65 (d, $^2J(\text{PC}) = 19.3$ Hz, $\text{PN}(\text{CH}_3)_2$); 47.65 (d, $^2J(\text{PC}) = 28.1$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 112.82–133.14 (5s, 5 Aromaten-C); 145.79 (d, $^2J(\text{PC}) = 9.4$ Hz, Aromaten-C6); 164.07 (d, $^2J(\text{PC}) = 7.4$ Hz, C(:O)NP). — ^{31}P -NMR-Spektrum in CDCl_3 ; $\delta = 83.17$ (s). —EI-MS: m/z (%): 265 (21) [M]⁺; 222 (8) [M - $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]⁺; 221 (62) [M - N(CH_3)₂]⁺; 179 (100) [M - N(CH_3)₂ - C(CH₃)₂]⁺; 136 (14) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{NCH}_3\text{P}$]⁺; 104 (4) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(:\text{O})$]⁺.

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{OP}$ (265.30) Ber.: C 58.86 H 7.60 N 15.84%
Gef.: C 59.14 H 7.74 N 15.59%

Darstellung von 5,6-Benzo-2-chlor-1-methyl-3-o-chlorbenzyl-2-oxo-1,3,2-diazaphosphorin-4-on 10. Bei 0°C wurde eine Lösung von 0.43 g (3.2 mmol) Sulfurylchlorid in 5 ml Dichlormethan tropfenweise binnen 25 min einer Lösung von 1.08 g (3.2 mmol) **4** in 30 ml Dichlormethan zugesetzt und anschließend 1 h bei RT gerührt. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels und weiterer flüchtiger Bestandteile sowie eintägiger Trocknung i.V. blieb **10** als gelber Feststoff zurück. Fp.: 120–122°C; Ausbeute: 1.05 g (91.6 %)

^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 ; $\delta = 3.39$ (d, 3 H, $^3J(\text{PH}) = 11.4$ Hz, PNCH_3); 5.04–5.38 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$); 7.10–8.24 (m, 8 H, Aromaten-H). — ^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 ; $\delta = 30.23$ (d, $^2J(\text{PC}) = 3.3$ Hz, PNCH_3); 42.92 (d, $^2J(\text{PC}) = 3.9$ Hz, PNCH_2); 114.45–135.60 (11s, 11 Aromaten-C); 140.34 (d, $^2J(\text{PC}) = 4.4$ Hz, Aromaten-C6); 162.53 (d, $^2J(\text{PC}) = 4.1$ Hz, C(:O)NP). — ^{31}P -NMR-Spektrum in CDCl_3 ; $\delta = 13.46$ (s). —EI-MS: m/z (%): 354 (0.38) [M]⁺; 319 (100) [M - Cl]⁺; 283 (2) [M - 2 Cl]⁺; 147 (3) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{NCH}_3\text{C}(:\text{O})\text{N}$]⁺; 125 (19) [$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$]⁺; 106 (10) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{NCH}_3 + \text{H}$]⁺; 91 (11) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}$]⁺.

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$ (355.16) Ber.: C 50.73 H 3.69 N 7.89%
Gef.: C 50.89 H 3.66 N 7.79%

Darstellung von 5,6-Benzo-2-chlor-1-methyl-2-oxo-3-p-chlorbenzyl-1,3,2-diazaphosphorin-4-on 11. Reaktionsführung und Aufarbeitung wie für **10** beschrieben. Ansatz: 1.36 g (4.06 mmol) **5** in 15 ml Dichlormethan; 0.55 g (4.07 mmol) Sulfurylchlorid. Fp.: 107–109°C; Ausbeute: 1.32 g (91.6 %)

^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 ; $\delta = 3.26$ (d, 3 H, $^3J(\text{PH}) = 11.4$ Hz, PNCH_3); 4.94–5.02 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$); 7.05–8.23 (m, 8 H, Aromaten-H). — ^{13}C -NMR-Spektrum in CDCl_3 ; $\delta = 30.20$ (d, $^2J(\text{PC}) = 3.1$ Hz, PNCH_3); 44.84 (d, $^2J(\text{PC}) = 3.4$ Hz, PNCH_2); 114.43–135.56 (11s, 11 Aromaten-C); 140.34 (d, $^2J(\text{PC}) = 4.4$ Hz, Aromaten-C6); 162.71 (d, $^2J(\text{PC}) = 4.1$ Hz, C(:O)NP). — ^{31}P -NMR-Spektrum in CDCl_3 ; $\delta = 13.78$ (s). —EI-MS: m/z (%): 354 (19) [M]⁺; 208 (11) [M - $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} - \text{Cl}$]⁺; 161 (17)

$[C_8H_4NCH_3C(O)NCH_2]^+$; 125 (34) $[CH_2C_6H_4Cl]^+$; 105 (13) $[C_6H_4NCH_3]^+$, 91 (53) $[C_6H_4N + H]^+$; 77 (14) $[C_6H_5]^+$.

$C_{15}H_{13}Cl_2N_2O_2P$ (355.16) Ber.: C 50.73 H 3.69 N 7.89%
Gef.: C 49.39 H 3.62 N 7.46%

Darstellung von 5,6-Benzo-2-(2-chlorethylamino)-1-methyl-2-oxo-3-p-chlorbenzyl-1,3,2-diazaphosphorin-4-on 12. Zu einer Suspension von 0.67 g (1.89 mmol) 11 und 0.22 g (1.9 mmol) 2-Chlorethylaminhydrochlorid in 15 ml Dichlormethan wurde bei RT innerhalb 45 min eine Lösung von 0.38 g (3.78 mmol) Triethylamin in 10 ml Dichlormethan getropft. Die Reaktionsmischung wurde 3 d bei RT gerührt und anschließend das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile i.V. abkondensiert. Der Rückstand wurde mit 25 ml Diethylether versetzt und über eine Umkehrfritte von Schwebstoffen getrennt. Nach erfolglosen Kristallisierungsversuchen bei -20°C wurde der Ether i.V. abgezogen und nach eintägiger Trocknung i.V. 12 als farbloser Feststoff erhalten. Fp.: 97°C ; Ausbeute: 0.54 g (73.1%).

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3 : $\delta = 3.25\text{--}3.30$ (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$); 3.46 (d, 3 H, ${}^3J(\text{PC}) = 5.1$ Hz, PNCH_3); 3.78–3.98 (m, 1 H, NH); 4.85–5.01 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$); 6.99–8.20 (m, 8 H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3 : $\delta = 30.20$ (d, ${}^2J(\text{PC}) = 4.3$ Hz, PNCH_3); 42.85 (s, CH_2Cl); 44.46, 44.63 (2d, ${}^2J(\text{PC}) = 3.7$, 6.8 Hz, PNCH_2 , PNHCH_2); 113.10–135.67 (11s, 11 Aromaten-C); 142.32 (d, ${}^2J(\text{PC}) = 6.4$ Hz, Aromaten-C6); 163.77 (d, ${}^2J(\text{PC}) = 4.5$ Hz, C(O)NP). — $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3 : $\delta = 8.74$ (s). — EI-MS: m/z (%): 397 (100) $[\text{M}]^+$; 362 (17) $[\text{M} - \text{Cl}]^+$; 348 (10) $[\text{M} - \text{CH}_2\text{Cl}]^+$; 335 (6) $[\text{M} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{H}]^+$; 318 (18) $[\text{M} - \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}]^+$; 258 (16) $[\text{M} - \text{P}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} - \text{CH}_3 + \text{H}]^+$; 125 (100) $[\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}]^+$; 106 (22) $[\text{C}_6\text{H}_4\text{NCH}_3 + \text{H}]^+$.

$C_{17}H_{18}Cl_2N_3O_2P$ (398.23) Ber.: C 51.27 H 4.56 N 10.55%
Gef.: C 50.95 H 5.06 N 9.89%

Darstellung von 5,6-Benzo-(N,N-dimethylamino)-1-methyl-3-o-chlorbenzyl-2-oxo-1,3,2-diazaphosphorin-4-on 13. Zu einer Lösung von 1.2 g (3.45 mmol) 7 in 30 ml Dichlormethan wurden 0.94 g (10 mmol) Wasserstoffperoxid-Harnstoff-1:1-Addukt gegeben. Die Reaktionsmischung wurde anschließend 1 h bei RT stehengelassen, ehe mittels Umkehrfritte das Harnstoff-Wasser-Addukt von der Reaktionslösung abgetrennt wurde. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels sowie flüchtiger Bestandteile i.V. wurde 13 als gelbes Öl erhalten. Ausbeute: 1.02 g (81.2 %).

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3 : $\delta = 2.54$ (d, 6 H, ${}^3J(\text{PH}) = 10.3$ Hz, $\text{PN}(\text{CH}_3)_2$); 3.17 (d, 3 H, ${}^3J(\text{PH}) = 8.2$ Hz, PNCH_3); 4.70–5.27 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$); 6.95–8.26 (m, 8 H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3 : $\delta = 29.75$ (d, ${}^2J(\text{PC}) = 4.4$ Hz, PNCH_3); 36.44 (d, ${}^2J(\text{PC}) = 5.1$ Hz, $\text{PN}(\text{CH}_3)_2$); 41.92 (d, ${}^2J(\text{PC}) = 4.1$ Hz, PNCH_2); 112.88–134.83 (11s, 11 Aromaten-C); 142.88 (d, ${}^2J(\text{PC}) = 6.0$ Hz, Aromaten-C6); 164.13 (d, ${}^2J(\text{PC}) = 4.2$ Hz, C(O)NP). — $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3 : $\delta = 10.85$ (s). — EI-MS: m/z (%): 363 (5) $[\text{M}]^+$; 347 (63) $[\text{M} - \text{O}]^+$; 328 (100) $[\text{M} - \text{Cl}]^+$; 303 (57) $[\text{M} - \text{ON}(\text{CH}_3)_2]^+$; 125 (63) $[\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}]^+$; 105 (7) $[\text{C}_6\text{H}_4\text{NCH}_3]^+$.

$C_{17}H_{19}ClN_3O_2P$ (363.78) Ber.: C 56.13 H 5.26 N 11.55%
Gef.: C 55.49 H 5.21 N 11.52%

Darstellung von 5,6-Benzo-2-[bis(2-chlorethyl)amino]-1-methyl-2-oxo-3-p-chlorbenzyl-1,3,2-diazaphosphorin-4-on 15. Reaktionsführung und Aufarbeitung wie für 13 beschrieben. Ansatz: 1.05 g (2.36 mmol) 14 in 25 ml Dichlormethan; 0.75 g (8 mmol) Wasserstoffperoxid-Harnstoff-1:1-Addukt. Das Produkt fiel als gelber Feststoff an, der 1 d i.V. getrocknet wurde. Fp.: 84°C ; Ausbeute: 0.87 g (80.1%).

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3 : $\delta = 3.13\text{--}3.52$ (m, 8 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$); 3.22 (d, 3 H, ${}^3J(\text{PH}) = 8.2$ Hz, PNCH_3); 4.76–4.96 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$); 6.95–8.18 (m, 8 H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3 : $\delta = 30.18$ (d, ${}^2J(\text{PC}) = 4.2$ Hz, PNCH_3); 42.05 (d, ${}^2J(\text{PC}) = 1$ Hz, CH_2Cl); 44.53 (d, ${}^2J(\text{PC}) = 3.7$ Hz, $\text{PN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$); 49.56 (d, ${}^2J(\text{PC}) = 4.8$ Hz, PNCH_2); 112.85–142.31 (12s, 12 Aromaten-C); 163.54 (d, ${}^2J(\text{PC}) = 4.1$ Hz, C(O)NP). — $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3 (81.0 MHz): $\delta = 9.74$ (s). — EI-MS: m/z (%): 459 (20) $[\text{M}]^+$; 410 (20) $[\text{M} - \text{CH}_2\text{Cl}]^+$; 396 (<1) $[\text{M} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}]^+$; 361 (4) $[\text{M} - (\text{CH}_2\text{Cl})_2]^+$; 347 (12) $[\text{M} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}]^+$; 319 (28) $[\text{M} - \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2]^+$; 125 (100) $[\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}]^+$; 104 (10) $[\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})]^+$.

$C_{19}H_{21}Cl_3N_3O_2P$ (460.73) Ber.: C 49.53 H 4.59 N 9.12%
Gef.: C 49.52 H 4.64 N 9.05%

Darstellung des Spirophosphorans 16. Zu einer Lösung von 0.67 g (2.53 mmol) 9 in 10 ml Dichlormethan wurden in einem dickwandigen Glasrohr mit Teflon®-Hahn bei 196°C 2.19 g (13.19 mmol) Hexafluoracetone kondensiert. Das Reaktionsgemisch wurde innerhalb von 1 h auf RT erwärmt und 3 d gerührt. Anschließend wurden das Lösungsmittel sowie flüchtige Bestandteile i.V. abgezogen und

der gelbliche Rückstand in 15 ml Diethylether gelöst. Nachdem unlösliches mittels einer Umkehrfritte abgetrennt wurde, wurde das Filtrat zur Kristallisation bei -20°C aufbewahrt. Nach 1 d wurde **16** als farblose nadelförmige Kristalle erhalten. Fp.: 98°C; Ausbeute: 0.94 g (62.1%)

¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃; δ = 1.54, 1.63 (2 d, 2 × 3 H, ³J(HH) = 6.4, 6.5 Hz, CH(CH₃)₂); 2.94 (d, 6 H, ³J(PH) = 12.2 Hz, PN(CH₃)₂); 3.12 (d, 3 H, ³J(PH) = 11.0 Hz, PNCH₃); 3.76–3.88 (m, 1 H, CH(CH₃)₂); 6.95–8.13 (m, 4 H, Aromaten-H). — ¹⁹F-NMR-Spektrum in CDCl₃; δ = -67.27, -68.43 (2 sept., ⁴J(FF) = 16.5 Hz, 2 × 2 CF₃). — ³¹P-NMR-Spektrum in CDCl₃; δ = -27.15 (s). — EI-MS: m/z (%): 582 (<1) [M - CH₃]⁺; 553 (3) [M - N(CH₃)₂]⁺; 511 (14) [M - N(CH₃)₂ - C(CH₃)₂]⁺; 373 (2) [M - 2 CF₃ - N(CH₃)₂ - C(CH₃)₂]⁺; 265 (21) [M - O₂C₂(CF₃)₄]⁺; 221 (59) [M - O₂C₂(CF₃)₄ - N(CH₃)₂]⁺; 195 (3) [C₆H₄NC(:O)NPO₂]⁺; 179 (100) [C₆H₄NC(:O)PO]⁺; 132 (27) [C₆H₄NC(:O)N]⁺; 97 (12) [OCCF₃]⁺; 69 (17) [CF₃]⁺. — IR (Hexan): ν (NCH₃) = 2800 (st); ν (CO) = 1665 (st); ν (CO) = 1610 (m); ν (CF) = 1255 (st); ν (CF) = 1225 (st); ν (POC) = 1045 (m).

C₁₉H₂₀F₁₂N₃O₃P (597.34) Ber.: C 38.20 H 3.37%

Gef.: C 38.28 H 3.35%

DANK

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung und den Firmen ASTA Medica AG, BASF AG, BAYER AG, DAIKIN KOGYO Ltd. und HOECHST AG für die Bereitstellung von Chemikalien.

LITERATUR

1. G. M. Coppola und R. I. Mansukhani, *J. Heterocycl. Chem.*, **15**, 1169 (1978).
2. G. M. Coppola, *J. Heterocycl. Chem.*, **16**, 897 (1979).
3. R. Chen und R. Bao, *Synthesis*, 618 (1989).
4. R. Chen und R. Bao, *Synthesis*, 137 (1990).
5. I. Neda, T. Kaukorat und R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **80**, 241 (1993).
6. R. Karl und I. Ugi, *Tetrahedron*, **46**, 3167 (1990).
7. W. Richter und I. Ugi, *Synthesis*, 661 (1990).
8. I. Neda, H. J. Plinta, A. Fischer, P. G. Jones und R. Schmutzler, *J. Fluorine Chem.*, **71**, 65 (1995).
9. R. Gast, T. Kaukorat, I. Neda und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, **48b**, 867 (1993).
10. I. Neda, A. Fischer, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **78**, 271 (1993).
11. I. Neda, A. Fischer, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **83**, 135 (1993).
12. I. Neda, T. Kaukorat und R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **84**, 205 (1993).
13. R. Sonnenburg, I. Neda, A. Fischer, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.*, **49b**, 788 (1994).
14. D. D. Perrin und W. L. F. Armarego, "Purification of Laboratory Chemicals," 3. Aufl.; Pergamon Press, Oxford, New York, Beijing, Frankfurt, São Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto, 1988.
15. I. Neda, C. Melnický, A. Vollbrecht, A. Fischer, P. G. Jones und R. Schmutzler, zur Veröffentlichung eingereicht.
16. S. H. Langer, S. Connell und I. Wender, *J. Org. Chem.*, **23**, 50 (1958).
17. M. J. C. Hewson und R. Schmutzler, *Inorg. Synth.*, **18**, 180 (1978).