Reaktion von Bismuttrichlorid mit N,N'-Bis(trimethylsilyl)-harnstoff und Aceton

Reaction of BiCl₃ with N,N'-Bis(trimethylsilyl)urea and Acetone

A. Georgiades, G. Schilling und H. P. Latscha

Anorganisch- und Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Z. Naturforsch. **35b**, 709-711 (1980); eingegangen am 18. Januar 1980

4,4,10,10-Tetramethylspiro[5,5]-1,3,7,9-tetrazaundecadion-2,8-Bismuthtrichloride

The reaction of BiCl₃, N,N'-bis(trimethylsilyl)urea and acetone yields compound **1** with the formula C₂₂H₄₆Cl₉N₈O₇Bi. After treatment of **1** with acetone/dimethylformamid the spirocompound 4,4,10,10-tetramethylspiro[5,5]-1,3,7,9-tetrazaundecadion-2,8 (**3**) could be isolated. The structure of **3** is described and a reaction mechanism is proposed.

Die Umsetzung von Bismuttrichlorid mit N,N'-bis(trimethylsilyl)harnstoff in Aceton als Lösungsmittel liefert unter Abspaltung der Silylgruppen eine Substanz mit der Summenformel C₂₂H₄₆Cl₉N₈O₇Bi (**1**). Behandelt man **1** bei Zimmertemperatur mit einem Gemisch aus Aceton/Dimethylformamid (1:1), so kann der bismut- und chlorfreie Teil von **1** isoliert werden. Hierbei handelt es sich um die neuartige Spiroverbindung 4,4,10,10-Tetramethylspiro[5,5]-1,3,7,9-tetrazaundecadion-2,8 (**3**).

Das Skelett von **3** ist offensichtlich aus drei Molekülen Aceton und zwei Harnstoffeinheiten aufgebaut. Bei seiner Bildung läßt sich als Zwischenstufe eine Substanz isolieren, bei der es sich entweder um die offenkettige Verbindung C₁₁H₂₂N₄O₃ (**2**) oder bereits um Substanz **3** mit einem Molekül H₂O handelt. Die spektroskopischen Daten lassen hier keine eindeutige Entscheidung zu. Aus den ¹H-NMR-Spektren von **2** in Lösung geht hervor, daß das Wassermolekül in der gelösten Substanz nicht konstitutionell gebunden ist. Die Thermoanalyse zeigt, daß es erst im Vakuum bei ca. 100 °C restlos entfernt werden kann.

Bei Substanz **1** handelt es sich um einen Donor-Acceptorkomplex mit BiCl₃, der in Aceton dissoziiert vorliegt. Dies folgt aus den spektroskopischen und analytischen Daten, der osmometrischen Molmassenbestimmung sowie aus den Folgeprodukten. Wie das nachfolgende Schema zeigt, läßt sich die Bildung von **3** zwanglos aus der Teilstruktur 1' von **1** erklären.

(1')

3

¹H-NMR-Spektrum von **3**

Das ¹H-NMR-Spektrum in [D₆]DMSO ist linienarm. Es zeigt bei δ = 6,37 das Resonanzsignal von 4 NH-Protonen und bei δ = 1,85 das AB-Spektrum für zwei Methylengruppen mit J_{AB} ~ 13,1 Hz. Bei δ = 1,20 und δ = 1,18 absorbieren vier Methylgrup-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. P. Latscha.

pen in zwei Signalen. Die Nichtäquivalenz der Methylgruppen und der Protonen der beiden Methylengruppen ist nur zu erklären, wenn für **3** die symmetrische Spirostruktur zutrifft. Hier sind nämlich als Folge der Molekülsymmetrie jeweils zwei Methylgruppen identisch. Die Nichtäquivalenz wird durch die axiale bzw. äquatoriale Stellung hervorgerufen.

¹³C-NMR-Spektrum von **3**

Das ¹³C-NMR-Spektrum in [D₆]DMSO stimmt ebenfalls mit der Struktur überein. Es zeigt die vier Methylgruppen in zwei Signalen bei $\delta = 30,48$ bzw. $\delta = 30,77$ und die beiden Methylenkohlenstoffe bei $\delta = 47,96$. Zwei Signale für quartäre C-Atome absorbieren bei $\delta = 48,69$ und $\delta = 65,21$ und können auf Grund ihrer Intensitätsunterschiede (2:1) und den Werten für die chemische Verschiebung den NHC(CH₃)₂-Gruppierungen und dem zentralen Spirokohlenstoffatom zugeordnet werden. Bei $\delta = 154,27$ erscheint ein Signal für die beiden NHCONH-Gruppen. Einen vergleichbaren Wert findet man z. B. für Uracil ($\delta_{\text{NHCONH}} = 152,9$).

IR-Spektrum von **3**

Die Absorptionsbanden des IR-Spektrums von (**3**) in KBr sind in Tab. I angegeben.

Tab. I. IR-Spektrum von **3** in KBr in cm⁻¹; vs = sehr stark, s = stark, m = mittelstark.

3300 m	CO-NH-C-NH
3220 m	(CH ₃) ₂ C-NH-CO
2980 m	CH ₂ , CH ₃
2935 m	CH ₂ , CH ₃
1665 vs	-NH-CO-
1250 s	NH
1200 s	C(CH ₃) ₂
750 s	NH

Massenspektrum von (**3**)

Das Massenspektrum von **3** enthält u. a. den Molekülpeak. Die exakte Masse wurde mit 240,159 ± 3,7 ppm ermittelt.

Aus den beobachteten Fragmenten ergibt sich folgendes Fragmentierungsschema:

Experimenteller Teil

Alle Temperaturangaben sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman-Gerät Typ 4240 erhalten. ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-Spektrometer Typ HFX 90, die Massenspektren mit den Geräten Atlas CH4 und Varian MAT SM 1 A aufgenommen.

C₂₂H₄₆Cl₉N₈O₇Bi₃ (**1**)

Der Reaktionskolben mit Rückflußkühler wird mit dem Bunsenbrenner ausgefächelt, evakuiert, mit N₂ belüftet und mit einem mit P₄O₁₀ gefüllten Trockenrohr versehen. Unter Rühren werden 6,12 g (0,03 mol) N,N'-bis(trimethylsilyl)harnstoff gelöst in 250 ml Aceton und 9,46 g (0,03 mmol) BiCl₃ gelöst in 200 ml Aceton zusammengegeben. Es entsteht augenblicklich eine weiße Trübung. Nach dreitägigem Kochen am Rückfluß färbt sich die Lösung gelb. Über eine Umkehrfritte wird von einem weißen Rückstand abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum ganz abgezogen; hierbei schäumt die Substanz auf. Der trockene Schaum hat eine goldgelbe Farbe. Die Ausbeute beträgt 5,5 g (49% bezogen auf N,N'-bis(trimethylsilyl)harnstoff und 37% bezogen auf BiCl₃).

1 ist bis ca. 65 °C thermisch stabil und sehr hygroskopisch. Sie löst sich sehr gut in Aceton, Methanol und Dimethylsulfoxid; unlöslich ist sie in Lösungsmitteln wie Benzol, Cyclohexan, Methylenchlorid, Chloroform.

¹H-NMR (in [D₆]Aceton): $\delta = 5,31$ ppm (breit, NH₂-), $\delta = 6,84$ ppm (3 NH-).

MS (70 eV) m/e 60 (38,5%, CH₄N₂O⁺), 58 (19,3%, CH₂N₂O⁺). Osmometrische Molmassenbestimmung in Aceton: 579.

C₂₂H₄₆Cl₉N₈O₇Bi₃ (1497,99)

Ber. C 17,84 H 3,11 N 7,56 O 7,56 Cl 21,56 Bi 42,36, Gef. C 17,81 H 3,15 N 7,26 O 7,94 Cl 21,66 Bi 42,18.

$C_{11}H_{22}N_4O_3$ bzw. $C_{11}H_{20}N_4O_2 \cdot H_2O$ (2)

3 g (2 mmol) $C_{22}H_{46}Cl_9N_8O_7Bi_3$ (1) werden in 40 ml einer Mischung von Dimethylformamid/Aceton (1:1) gelöst und *ca.* 30 min bei Zimmertemperatur gerührt. Hierbei fällt ein weißer Niederschlag aus. Aus Methanol umkristallisiert erhält man weiße Nadelchen. Die Ausbeute ist quantitativ. Weiße Blättchen bilden sich, wenn man (1) in einem Dimethylformamid/Aceton-Gemisch (1:1) löst und die Lösung mehrere Stunden lang in der Kälte stehenläßt. Die Substanz ist leicht löslich in Methanol, Wasser und Dimethylsulfoxid. Zersetzungspunkt: 239–241 °C.

$C_{11}H_{22}N_4O_3$ (258,31)

Ber.	C 51,16	H 8,53	N 21,70	O 18,60,
Gef.	C 51,78	H 8,07	N 22,73	O 17,85.

$C_{11}H_{20}N_4O_2$ (3)

3 entsteht aus $C_{11}H_{22}N_4O_3$ bei der thermischen Abspaltung von einem Molekül Wasser im Ölpumpenvakuum bei 100 °C. 3 kristallisiert aus

Methanol in weißen Nadelchen aus. Sie löst sich sehr gut in Methanol, Dimethylsulfoxid, Wasser und Ether; sehr wenig löslich ist sie in Acetonitril und unlöslich z. B. in Benzol, Aceton, Chloroform, Methylenchlorid, Cyclohexan. Molpeak: $240,159 \pm 3,7$ ppm (osmometrische Molmassenbestimmung in Methanol: 242). Zersetzungspunkt: 263–264 °C.

$C_{11}H_{20}N_4O_2$ (240,159)

Ber.	C 55,00	H 8,23	N 23,33	O 13,33,
Gef.	C 54,97	H 8,51	N 23,35	O 13,52.

Thermoanalyse von $C_{11}H_{22}N_4O_3$

Substanzeinwaage bei 22 °C: 6,140 mg. Gewichtsverlust bei 100 °C: 0,407 mg. Theoretischer Gewichtsverlust bei Abspaltung von einem Molekül Wasser: 0,442 mg.

Die Arbeit ist Teil der Dissertation von A. Georgiades, Heidelberg (1978). Der Fonds der Chemischen Industrie unterstützte die Arbeit durch eine Sachbeihilfe.