

Reinhard Richter

## Über ein Dimeres des Diphenylcarbodiimids\*)

Aus dem Mellon Institut der Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, Pa., USA

(Eingegangen am 30. Juni 1967)

Diphenylcarbodiimid (**2**) dimerisiert sich in der Hitze und unter dem Einfluß eines Katalysators zu 2.4-Bis-phenylimino-1.3-diphenyl-1.3-diazetidindione (**4**). Die Struktur dieser Verbindung wird diskutiert.

Die Fähigkeit aromatischer Isocyanate, in Gegenwart von Katalysatoren stabile Dimere des Typs A, 1.3-Diazetidindione(2.4), zu bilden, ist seit langem bekannt<sup>1,2)</sup> und Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen<sup>3)</sup>. Daß Carbodiimide in einer ähnlichen Reaktion in Dimere übergehen, ist bisher nur in einem Falle beobachtet worden. *Zetzsche* und *Fredrich*<sup>4)</sup> erhielten ein Dimeres des Dibenzylcarbodiimids, von dem sie vermuteten, daß es in der Form eines 2.4-Diimino-1.3-diazetidins (Typ **B**) vorliege. Bei der Umwandlung eines asymmetrisch substituierten Carbodiimids bei 200° in zwei symmetrisch substituierte Carbodiimide wurde eine Zwischenstufe des Typs **B** angenommen<sup>5)</sup>.



Im folgenden wird über die Darstellung und Konstitutionsaufklärung eines Diphenylcarbodiimid-Dimeren berichtet.

### 1. Die Dimerisation des Diphenylcarbodiimids

Stellt man Diphenylcarbodiimid (**2**) nach *Monagle*<sup>6)</sup> aus Phenylisocyanat (**1**) mit Triphenylarsinoxid als Katalysator dar, so erhält man neben ~80% **2** einen glasigen Destillationsrückstand, aus dem sich neben Triphenylisocyanurat (**3**) eine bei 163 bis 164° schmelzende Verbindung **4** isolieren läßt, deren analytische Zusammensetzung der des Diphenylcarbodiimids (**2**) entspricht, die jedoch das doppelte Molekulargewicht besitzt.

\*) Diese Arbeit wurde unterstützt durch Public Health Service Research Grant CA 07272 -04 des National Cancer Institute, Bethesda, Maryland, USA.

1) *A. W. Hofmann*, Ber. dtsh. chem. Ges. **3**, 761 (1870); **4**, 246 (1871).

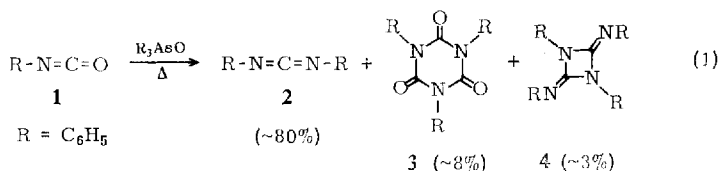
2) *H. L. Snape*, J. chem. Soc. [London] **49**, 254 (1886).

3) Eine Zusammenfassung der Literatur siehe in *H. Ulrich* „Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes“, S. 122, Academic Press, New York-London 1967.

4) *F. Zetzsche* und *A. Fredrich*, Ber. dtsh. chem. Ges. **73**, 1114 (1940).

5) *I. G. Hinton* und *R. F. Webb*, J. chem. Soc. [London] **1961**, 5051.

6) *J. J. Monagle*, J. org. Chemistry **27**, 3851 (1962).

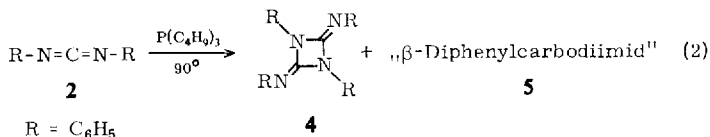


Im IR-Spektrum (KBr) zeigt **4** eine starke Bandengruppe zwischen 1700 und 1675/cm (semicyclische CN-Doppelbindungen). Das Dimer **4** zerfällt oberhalb des Schmelzpunktes langsam in das Monomere **2**. Durch Entfernen von **2** im Vakuum wird der Zerfall vervollständigt. Ähnliche thermische Instabilität ist auch bei Isocyanat-Dimeren (Typ A) und bei gemischten cyclischen 1:1-Verbindungen aus Isocyanaten und Carbodiimiden beobachtet worden.

Das Auftreten des Triphenylisocyanurats (**3**) unter den Reaktionsprodukten ist sehr wahrscheinlich durch die Anwesenheit des Katalysators bedingt, denn es konnte nachgewiesen werden, daß Triphenylarsinoxid bei Raumtemp. in der Lage ist, **1** teilweise in das Trimer **3** umzuwandeln.

Die Annahme, daß die Bildung von **4** bei der Reaktion (1) von der Anwesenheit des Katalysators (Triphenylarsinoxid) abhängig ist, konnte nicht bestätigt werden. Denn **2** allein mit Triphenylarsinoxid für 20 Stdn. auf 90° erhitzt, liefert kein Dimeres **4**, sondern lediglich in Spuren ein mit dem Hexaphenylisomelamin isomeres Trimeres von **2**, das sog. „β-Diphenylcarbodiimid“ (**5**)<sup>7)</sup>. Für die Bildung von **5** ist kein katalytischer Effekt anzunehmen, da es aus **2** beim längeren Aufbewahren oder Erwärmen entsteht.

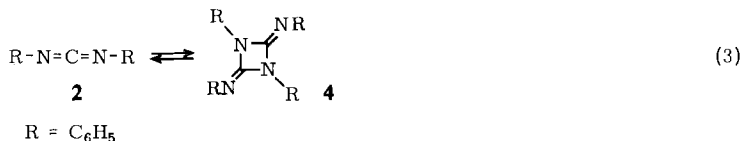
Als wirksamer Dimerisationskatalysator dagegen erwies sich Tri-n-butylphosphin, von dem bekannt ist, daß es die Dimerisation der aromatischen Isocyanate hervorragend katalysiert. Man erhält 75% des Dimeren **4** und etwa 17% „β-Diphenylcarbodiimid“ (**5**), wenn **2** mit 1% Tri-n-butylphosphin 22 Stdn. auf 90° erhitzt wird. Da **5** in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist, lassen sich beide Verbindungen gut trennen.



Triphenylphosphin, welches auch bei der Isocyanat-Dimerisation unwirksam ist, war hier ebenfalls wirkungslos. In Gegenwart von Tris-diäthylaminomethyl-phosphin trat ausschließlich Trimerisation zu **5** ein.

<sup>7)</sup> In der älteren Literatur wird das monomere, flüssige Diphenylcarbodiimid als „α-Form“, das daraus beim Stehen entstehende Trimer unbekannter Struktur als „β-Form“ und das Hexaphenylisomelamin als „γ-Form“ bezeichnet. Darüber hinaus werden noch weitere Oligomere diskutiert. Siehe dazu *M. Busch, G. Blume und E. Pungs, J. prakt. Chem. [2] 79, (1909), S. 519, Fußnote 2.*

Bei Temperaturen um und über 170° jedoch dimerisiert Diphenylcarbodiimid auch ohne Katalysator. Erwärmt man **2** für einige Stunden ohne Lösungsmittel auf 165 bis 170°, so gewinnt man bei anschließender Aufarbeitung mit Methanol nahezu analysenreines Dimeres **4**.



IR-Spektroskopisch ließ sich nachweisen, daß der Rest des eingesetzten **2** unverändert geblieben war. Meßbare Mengen an **4** können bereits nach 50 Min. nachgewiesen werden. Nach 16 Std. ist **2** zu etwa 40% dimerisiert. Eine Verlängerung der Reaktionszeit bringt kaum noch eine Verbesserung der Ausbeute. Ähnlich günstig verläuft die thermische Dimerisation — ebenfalls ohne Lösungsmittel — bei etwa 200°. Bereits nach 4 Std. ist **2** zu etwa 30% in **4** umgewandelt. Allerdings brachte eine Verlängerung der Reaktionszeit keine Ausbeutesteigerung (16 Std., 30%).

Erhöht man die Reaktionstemp. auf 230–235°, so ist ein deutlicher Abfall der Ausbeute an Dimerem **4** zu beobachten (3 Std., 13,5%). Die thermische Bildung des Diazetidins **4** erklärt, warum es bei der Darstellung von **2** aus Phenylisocyanat nach Gl. (1) immer in geringen Mengen gefunden wird. Das Aufheizen der Reaktionsmischung für die Destillation (etwa 170–175° Badtemp.) genügt, um **2** teilweise in **4** umzuwandeln.

## 2. Unabhängige Synthese des 2.4-Bis-phenylimino-1.3-diphenyl-1.3-diazetidins

Da für ein Diphenylcarbodiimid-Dimeres außer **4** noch andere Strukturen denkbar sind, wurde **4** durch unabhängige Synthese gesichert. In Analogie zu einer von *Michler* und *Keller*<sup>8)</sup> gefundenen Darstellung des 4-Phenylimino-1.3-diphenyl-1.3-diazetidins-(2) aus *N.N'.N''*-Triphenyl-guanidin (**7**) und Phosgen wurden **7** und Phenylisocyaniddichlorid (**6**) in Dimethylformamid als Lösungsmittel in Gegenwart von Triäthylamin umgesetzt, wobei das Dimer **4** zu 30% entstand.



Das auf diesem Wege erhaltene Diazetidin **4** ist in seinem Verhalten und im IR-Spektrum mit dem bei der Dimerisation erhaltenen Produkt identisch.

Eine von *Huisgen* und Mitarbb.<sup>9)</sup> kurz beschriebene und bei der Umsetzung von Diphenylnitrilimin mit Diphenylcarbodiimid in Gegenwart von Triäthylamin als

<sup>8)</sup> *W. Michler* und *E. Keller*, Ber. dtsh. chem. Ges. **14**, 2181 (1881).

<sup>9)</sup> *R. Huisgen*, *R. Grashey*, *R. Kunz*, *G. Wallbillich* und *E. Aufderhaar*, Chem. Ber. **98**, 2174 (1965).

Nebenprodukt erhaltene Verbindung scheint auf Grund der Analyse, des Schmelzpunkts (164–165°, aus Acetonitril), Molekulargewichts und der CN-Doppelbindungsbanden im IR-Spektrum mit **4** identisch zu sein.

Herrn Prof. Dr. C. Grundmann, Mellon Institut der Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, danke ich herzlichst für anregende Diskussionen während der Durchführung dieser Arbeit.

## Beschreibung der Versuche

Alle Elementaranalysen und Molekulargewichtsbestimmungen wurden von den Galbraith Laboratories, Knoxville, Tenn., ausgeführt. Die Schmelzpunkte wurden mit dem Mikroschmelzpunktsapparat von Fisher-Jones bestimmt.

1. *Umsetzung von Phenylisocyanat (1) in Gegenwart von Triphenylarsinoxid<sup>9)</sup>. Bildung von Diphenylcarbodiimid (2), Triphenylisocyanurat (3), 2,4-Bis-phenylimino-1,3-diphenyl-1,3-diazetid (4):* 85.0 g Phenylisocyanat (**1**) werden mit 2.2 g Triphenylarsinoxid 1 Stde. auf 75° erwärmt, wobei in lebhafter Reaktion CO<sub>2</sub> entweicht. Während der Reaktion scheidet sich ein farbloser Niederschlag ab, der beim Aufheizen zur Destillation wieder verschwindet. Unter vermindertem Druck wird bei Badtemp. 170–180° zunächst weitgehend **2** (54.5 g, 79%) abdestilliert. Der Destillationsrückstand wird bereits gegen Ende der Operation halbfest, um beim Abkühlen vollständig zu erstarren.

Der Rückstand wird unter Feuchtigkeitsausschluß in warmem Benzol gelöst. Aus der Lösung erhält man durch Behandeln mit Ligroin (Sdp. 100–110°) und Kühlen zwei Fraktionen. Zuerst werden 5.19 g **3** (etwa 8%, bez. auf eingesetztes **1**) abgeschieden (Roh-Schmp. 255–265°, aus Äthanol Schmp. 280°, Lit.<sup>10)</sup>: 281°). **3** gibt mit einer authent. Probe im Misch-Schmp. keine Depression.

Als zweite Fraktion erhält man bei weiterem Verdünnen 2.24 g **4** (etwa 3%), Roh-Schmp. 150–155°, nach Umkristallisieren aus Benzol/Ligroin (Sdp. 100–110°) Schmp. 163–164°, farblose Kristalle.

C <sub>26</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> (388.5)	Ber. C 80.38 H 5.19 N 14.42
	Gef. C 80.42 H 5.18 N 14.27
	Mol.-Gew. 394 (dampfdruckosmometrisch in CHCl <sub>3</sub> )
	388 (massenspektroskop.)

### 2. Weitere Methoden zur Darstellung von **4**

a) *Aus Diphenylcarbodiimid (2) in Gegenwart von Tri-*n*-butylphosphin:* 1.00 g **2** und etwa 10 mg Tri-*n*-butylphosphin werden 22 Stdn. auf 90° erhitzt, wobei der Kolbeninhalt vollständig erstarrt. Das Rohprodukt wird mit Benzol ausgekocht, wobei ein Rückstand von 0.175 g (17%) „*β*-Diphenylcarbodiimid“ (**5**) bleibt (Schmp. 155–160°, Lit.<sup>11)</sup>: 160–161°); IR-Vergleich mit authent. Material zeigt Übereinstimmung. Aus dem Filtrat erhält man nach Einengen und Verdünnen mit Ligroin (100–110°) 0.746 g (75%) **4**, Roh-Schmp. 158–160°, aus Benzol/Ligroin Schmp. 162–163°. **4** ist identisch mit nach 1. erhaltenem Material (IR, Misch-Schmp.).

b) *Aus Diphenylcarbodiimid (2) in der Hitze:* 2.00 g **2** werden 16 Stdn. bei 165–170° gehalten (schwache Verfärbung), gekühlt und mit Methanol verdünnt. Ein sich anfangs abscheidendes Öl erstarrt beim Anreiben. Nach Filtrieren und Waschen mit Methanol 0.87 g (43%) **4**, Schmp. 160–163°, identisch mit Produkt nach 2. a) (IR, Misch-Schmp.).

<sup>10)</sup> J. Bailey und A. McPherson, J. Amer. chem. Soc. **39**, 1338 (1917).

<sup>11)</sup> R. Rotter, Mh. Chem. **47**, 356 (1926).

Analog wurden weitere Versuche ausgeführt, wobei die folgende Abhängigkeit der Ausbeute an **4** von der Reaktionsdauer und -temp. gefunden wurde: 165–170°: 0.8 Stdn.: 6%; 3 Stdn.: 20%; 16 Stdn.: 43%. 200°: 4 Stdn.: 30%; 16 Stdn.: 30%. 230–235°: 3 Stdn.: 13.5%.

*Nachweis des unverbrauchten 2:* Anstelle des Methanols wird in einigen Fällen absol. Äther zur Aufarbeitung nach der Reaktion verwendet. Das sich langsam abscheidende Diazetidid **4** wird nach mehrstündigem Stehen abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingeengt. Der ölige Rückstand zeigt ein mit authent. **2** identisches IR-Spektrum.

c) Aus *N.N'.N''-Triphenyl-guanidin (7)* und *Phenylisocyaniddichlorid (6)*: 1.74 g **6**, 2.84 g **7** und 2.0 g *Triäthylamin* werden mit 10 ccm Dimethylformamid vermischt und 2 Stdn. bei 135° gehalten. Nach etwa 15 Min. beginnt die Abscheidung eines Niederschlages. Nach der Reaktion wird der größte Teil des Lösungsmittels i. Vak. entfernt und der halb feste Rückstand mit 15 ccm Methanol versetzt, wobei alles in Lösung geht. Beim Anreiben und kurzem Stehen scheiden sich Kristalle ab, die abfiltriert und mit Methanol gewaschen werden: 1.20 g (31%) **4**, Roh-Schmp. 158–160°. Das Produkt ist identisch mit auf anderem Wege erhaltenem **4**.

3. *Triphenylisocyanurat (3)* aus *Phenylisocyanat (1)* und *Triphenylarsinoxid*: 2.00 g **1** und 10 mg *Triphenylarsinoxid* scheiden in 16 Stdn. bei Raumtemp. wenige Kristalle ab. Zur Vervollständigung der Kristallisation wird auf –10° gekühlt, filtriert und mit Methanol gewaschen: 0.28 g (14%) **3**, Schmp. 276–280°. Das Produkt ist im Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit nach 1. erhaltenem **3** identisch.

4. „*β-Diphenylcarbodiimid*“ (**5**) aus **2** in Gegenwart von *Tris-diäthylaminomethyl-phosphin*: 2.00 g **2**, mit 2 Tropfen *Tris-diäthylaminomethyl-phosphin* 16 Stdn. auf 85–90° erwärmt, liefert nach Filtration und Waschen mit Benzol und Methanol 1.13 g (56%) **5**, Schmp. 155–160°. Das Produkt ist identisch mit auf anderem Wege dargestelltem Material.

[296/67]