Chem. Ber. **104**, 1335–1336 (1971)

Rolf Appel, Roland Kleinstück und *Klaus-Dieter Ziehn*

Über die gemeinsame Einwirkung von Phosphinen und Tetrachlorkohlenstoff auf Ammoniak (Derivate), IV[1]

Notiz über eine neue Carbodiimid-Synthese

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 28. Dezember 1970)

Bei Untersuchungen über die im Dreikomponenten-System Phosphin/CCl_4/NH_3-Derivate ablaufenden Reaktionen waren wir darauf gestoßen, daß beim Austausch der Amin-Komponente gegen Carbonsäureamide eine glatte Wasserabspaltung zu den Nitrilen erfolgt[2]. Nach dem gleichen Reaktionsprinzip können monosubstituierte Formamide leicht in die entsprechenden Isonitrile übergeführt werden[1]. Es lag nunmehr nahe, diese Reaktion auf 1.3-disubstituierte Harnstoffe und Thioharnstoffe zu übertragen. Bei analogem Reaktionsverlauf war hierbei die Bildung von Carbodiimiden zu erwarten.

$$\mathrm{R{-}NH{-}C(X){-}NH{-}R'} + \mathrm{Ph_3P} + \mathrm{CCl_4} + (\mathrm{C_2H_5})_3\mathrm{N} \longrightarrow \mathrm{R{-}N{=}C{=}N{-}R'} + \mathrm{Ph_3PX} + \mathrm{HCCl_3} + (\mathrm{C_2H_5})_3\mathrm{NH]Cl} \quad (1)$$

$$\mathrm{X = O,\ S}$$

Tatsächlich bewährte sich die kombinierte Einwirkung von Triphenylphosphin und Tetrachlorkohlenstoff auch in diesem Fall als Wasser (Schwefelwasserstoff) abspaltendes Prinzip aufs Beste. Harnstoffe wie Thioharnstoffe reagieren schon bei 40° in 2.5 Stdn. in Methylenchlorid glatt und in hoher Ausbeute zu Carbodiimiden. Ähnlich wie bei der entsprechenden Darstellung der Nitrile wirkt sich ein 20–30proz. Überschuß an Triphenylphosphin günstig auf die Carbodiimid-Ausbeute aus. Wir nehmen daher an, daß die komplexe Reaktion nur z.Tl. durch Gl. (1) beschrieben wird. Nebenher dürfte sich ein Teil des Primärproduktes **A** in das stabilere Trichlormethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid **B** umlagern, das mit weiterem Triphenylphosphin und Harnstoff im gleichen Sinne reagiert, wie es ausführlich bei der Nitrilsynthese von uns diskutiert worden ist[2]. Hierfür spricht ebenfalls, daß bei einem auch im Hinblick auf die Chloroformbildung quantitativ verfolgten Experiment nur etwa 50% des nach Gl. (1) zu erwartenden $CHCl_3$ gefunden wurde.

$$\underset{\mathbf{A}}{\mathrm{Ph_3\overset{\oplus}{P}{-}Cl]CCl_3^{\ominus}}} \longrightarrow \underset{\mathbf{B}}{\mathrm{Ph_3\overset{\oplus}{P}{-}CCl_3]\ Cl^{\ominus}}} \quad (2)$$

Der besonders milde Reaktionsverlauf und die hohen Ausbeuten lassen dieses Verfahren zur allgemeinen Darstellung von Carbodiimiden im Laboratorium als besonders geeignet erscheinen. Über die von uns nach dieser Methode aus Harnstoffen und Thioharnstoffen erhaltenen unsymmetrisch substituierten Carbodiimide und ihre Ausbeuten informiert die Tabelle.

---

[1] III. Mitteil.: *R. Appel, R. Kleinstück* und *H. D. Ziehn*, Angew. Chem., im Druck.
[2] *R. Appel, R. Kleinstück* und *K.-D. Ziehn*, Chem. Ber. **104**, 1030 (1971).

Präparative Daten der aus Harnstoffen (Thioharnstoffen) mit $Ph_3P + CCl_4$ dargestellten Carbodiimide Ph—N=C=N—R′

Ausgangsmaterial[a]	R′	Mol Ph_3P (20% Überschuß)	Lösungsmittelmenge ccm CH_2Cl_2	Sdp./Torr	Ausbeute g	Ausbeute %
I	$C(CH_3)_3$	0.08	40	113—115°/11[3]	11.9	88.5
II	$C(CH_3)_3$	0.04	20	114—116°/11	6.05	87
I	C_6H_5	0.1	50	178—180°/10[3]	16.8	87
II	C_6H_5	0.1	50	177—188°/10	17.1	88
I	C_6H_{11}	0.1	50	167—168°/10[3]	16.9	84.5
II	C_6H_{11}	0.06	30	175—178°/14	11	92

[a] I = Harnstoff
II = Thioharnstoff

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit durch Sachbeihilfen.

Beschreibung der Versuche

Ausgangsmaterialien: N-tert.-Butyl-N′-phenyl-, N-Cyclohexyl-N′-phenyl- und *N.N′-Diphenylharnstoff* stellten wir durch Umsetzung von *Phenylisocyanat* mit den entsprechenden *Aminen*[4], die gleichsubstituierten *Thioharnstoffe* aus *Isothiocyanaten* und Aminen[5] her. *Triphenylphosphin* wurde von der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen, bezogen, alle anderen Chemikalien waren Handelsware, die nach gebräuchlichen Verfahren wasserfrei gemacht und vor dem Gebrauch jeweils frisch destilliert wurden.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Carbodiimiden: Äquimolare Mengen *Harnstoff* bzw. *Thioharnstoff*, *Tetrachlorkohlenstoff*, *Triäthylamin* und *Triphenylphosphin* (hiervon ein 20proz. Überschuß) werden in absol. Methylenchlorid unter Rühren auf 40° erwärmt. Die zunächst noch heterogene Mischung (Harnstoffe lösen sich nur wenig in CH_2Cl_2) hat sich nach etwa 1 Stde. in eine klare gelbbraune Lösung umgewandelt. Nach weiteren 1.5 Stdn. ist ein großer Teil des entstandenen Triäthylammoniumchlorids auskristallisiert. Man zieht das Lösungsmittel bei Raumtemp. weitgehend ab und extrahiert den festen Rückstand viermal mit absol. Petroläther (40—60°). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand fraktioniert. Die *Carbodiimide* wurden ^{1}H-NMR-spektroskopisch und durch Siedepunkt identifiziert.

[3] *P. Schlack* und *G. Keil*, Liebigs Ann. Chem. **661**, 164 (1963).
[4] Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Bd. VIII, S. 158, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1952.
[5] Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Bd. IX, S. 890, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1955.

[477/70]