

Die Reaktion von Triphenylphosphin/Tetrachlorkohlenstoff mit Carbamoylhalogeniden¹⁾

Rolf Appel*, Klaus Warning, Klaus-Dieter Ziehn und Ahmad Gilak

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
D-5300 Bonn, Max-Planck-Straße 1

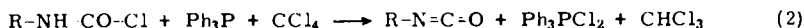
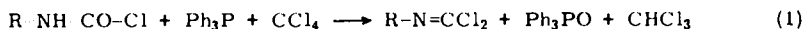
Eingegangen am 18. März 1974

Bei der gleichzeitigen Einwirkung von Triphenylphosphin und Tetrachlorkohlenstoff auf Carbamoylchloride und -fluoride entstehen Isocyanate und Dihalogenphosphorane. Der Mechanismus dieser Reaktion wird diskutiert.

The Reaction of Triphenylphosphine/Carbon Tetrachloride with Carbamoyl Halides¹⁾

Simultaneous action of triphenylphosphine and carbon tetrachloride on carbamoyl chlorides and fluorides leads to the formation of isocyanates and dihalogenphosphoranes. The mechanism of this reaction is discussed.

In Fortsetzung unserer Versuchsreihe über die gemeinsame Einwirkung von Triphenylphosphin/Tetrachlorkohlenstoff auf Verbindungen mit der funktionellen Gruppe $-\text{CO}-\text{NH}-$ ^{2,3,4)} haben wir dieses Reagenz mit Carbamoylchloriden, $\text{R}-\text{NH}-\text{CO}-\text{Cl}$, umgesetzt. Entsprechend dem früher diskutierten Reaktionsmechanismus²⁾ erwarteten wir hierbei die Bildung von Isocyaniddichloriden gemäß Gl. (1). Diese Annahme konnte jedoch experimentell nicht bestätigt werden. Vielmehr wurde die Bildung von Isocyanat, Dichlorphosphoran und Chloroform nach Gl. (2) beobachtet.



Um auszuschließen, daß nicht primär eine Reaktion im Sinne von Gl. (1) abläuft, an die sich eine Chlor-Sauerstoff-Austauschreaktion nach Gl. (3) anschließt, haben wir Phenylisocyaniddichlorid mit Triphenylphosphinoxid umgesetzt. Ein solcher Reaktionsverlauf wäre nicht völlig überraschend, da einerseits Isocyaniddichloride mit Sauerstoffspendern zu Isocyanaten reagieren⁵⁾, Gl. (4), andererseits Triphenyl-

¹⁾ 18. Mitteil. über die gemeinsame Einwirkung von Phosphinen und Tetrachlorkohlenstoff auf Nucleophile; 17. Mitteil.: R. Appel, K. Warning und K.-D. Ziehn, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

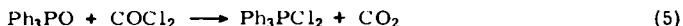
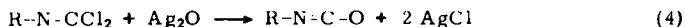
²⁾ R. Appel, K.-D. Ziehn und K. Warning, Chem. Ber. 106, 2093 (1973).

³⁾ R. Appel, K.-D. Ziehn und K. Warning, Chem. Ber. 106, 3450 (1973).

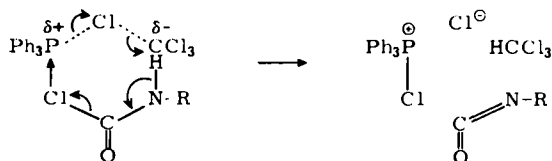
⁴⁾ R. Appel, K.-D. Ziehn und K. Warning, Chem. Ber. 107, 698 (1974).

⁵⁾ E. Kühle, Angew. Chem. 81, 18 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 8, 20 (1969).

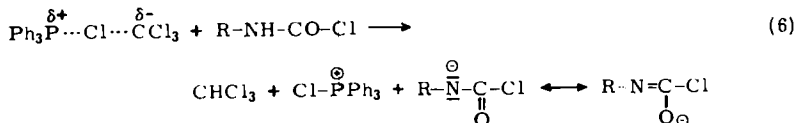
phosphinoxid mit Phosgen, als dessen „Aza-Analoges“ das Isocyanidchlorid aufgefaßt werden kann, zu Dichlortriphenylphosphoran und Kohlendioxid reagiert⁶⁾, Gl. (5).



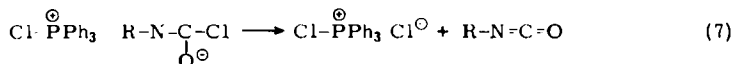
Experimentell konnten jedoch keinerlei Hinweise für einen Reaktionsverlauf nach Gl. (3) gefunden werden. Wir nehmen daher an, daß nicht der Sauerstoff, sondern vielmehr das Chloratom des Carbamoylchlorids den Phosphor des Charge-Transfer-Komplexes aus Phosphin und CCl_4 ⁷⁾ nucleophil angreift. Dabei wird sich die Elektronendichte und damit die Basizität der CCl_3 -Gruppe soweit erhöhen, daß diese auf das R-NH-CO-Cl -Molekül deprotonierend wirkt:



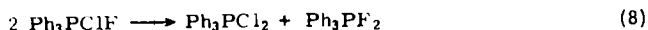
Weniger wahrscheinlich – wenn auch nicht völlig auszuschließen – ist, daß der Charge-Transfer-Komplex aus Phosphin und Tetrachlorkohlenstoff die Drittkomponente zunächst deprotoniert, wobei neben dem Chlorphosphonium-Kation ein resonanzstabilisiertes Anion entsteht:



Im Gegensatz zu den entsprechenden Anionen bei unseren früheren Untersuchungen^{2,3,4)} könnte sich dieses durch Eliminierung eines Chlorid-Ions stabilisieren, so daß es gar nicht zu einer Phosphorylierung kommt:



Mit Carbamoylfluoriden verläuft die Reaktion völlig analog. Erwartungsgemäß läßt sich das primär entstehende gemischte Phosphoran $\text{Cl-P}^+\text{Ph}_3\text{F}^-$ nicht fassen, es symmetrisiert zu Dichlor- und Difluorphosphoran:

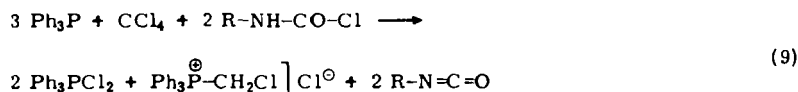
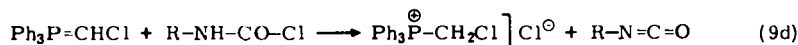
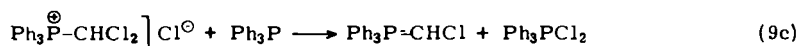
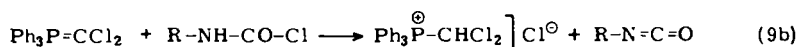
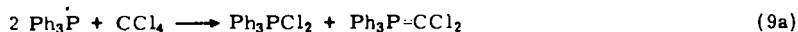


Eine quantitative gaschromatographische Bestimmung der Chloroform-Zunahme und der Tetrachlorkohlenstoff-Abnahme im Dreikomponentensystem $\text{PPh}_3/\text{CCl}_4/\text{PhNHCOCl}$ läßt vermuten, daß parallel zur Reaktion (2) auch noch die Reaktion (9) wesentlichen Anteil am Gesamtablauf hat. Eine experimentelle Nachprüfung dieser

⁶⁾ R. Appel und W. Heinzemann, unveröffentlicht.

⁷⁾ R. Appel und K. Warning, Phosphorus, im Druck.

Annahme war bisher nicht möglich, da das Dichlormethylenphosphoran noch nicht in reiner Form isoliert werden konnte.



Da nach Gl. (9) im Vergleich zu Reaktion (2) 50% mehr Phosphin verbraucht wird, erweist sich ein Phosphinüberschuß von 10–20% als vorteilhaft für die Ausbeute.

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

Experimenteller Teil

Massenspektren: LKB 9000 S, 70 eV-Ionisationsquelle, Temperatur: 210°C. Ausgangsmaterialien: Phenylcarbamoylfluorid⁸⁾, Phenylcarbamoylchlorid⁹⁾, Methyl- und Äthylcarbamoylchlorid¹⁰⁾ stellten wir nach Literaturvorschriften her, Schmp. 58°C (Lit.⁹⁾: 45°C).

$\text{C}_7\text{H}_6\text{ClNO}$ (155.6) Ber. C 54.03 H 3.89 Cl 22.78 N 9.00 O 10.28

Gef. C 54.11 H 3.91 Cl 22.76 N 9.07 O 10.34

Alle anderen Chemikalien und Lösungsmittel wurden im Handel bezogen und vor Gebrauch nach üblichen Methoden getrocknet und gereinigt.

Umsetzung der Carbamoylhalogenide mit Phosphin/ CCl_4 : Unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit werden 0.1 mol Carbamoylchlorid, 0.12 mol Triphenylphosphin und 0.1 mol Tetrachlorkohlenstoff in 50 ml trockenem Acetonitril bei 20°C 12 h gerührt. In dieser Zeit fällt ein weißer, feinkristalliner Niederschlag aus, der mit Hilfe der ³¹P-Kernresonanz-Spektroskopie als Dichlortriphenylphosphoran identifiziert wird. Man filtriert den Niederschlag ab und destilliert das Filtrat über eine Vigreux-Kolonnen. Die so dargestellten Isocyanate wurden durch Siedepunkt, Brechungsindex oder Massenspektrum charakterisiert.

Bei der Umsetzung von Phenylcarbamoylfluorid kristallisiert Difluortriphenylphosphoran schon nach etwa 1 h aus. Dieses wird durch Vergleich der ³¹P-NMR-, ¹⁹F-NMR- und IR-Spektren mit denen einer authentischen Probe identifiziert; Schmp. 141°C (Lit.¹¹⁾ 136 bis 140°C). Destilliert man das Lösungsmittel und das Phenylisocyanat ab, so bleibt Dichlortriphenylphosphoran zurück, das durch ³¹P-NMR- und IR-Spektren identifiziert wurde.

Dargestellte Isocyanate: Phenylisocyanat aus Phenylcarbamoylchlorid: Sdp. 165°C (Lit.¹²⁾ 162–163°C), $n_D^{20} = 1.5345$ (Lit.¹²⁾ 1.5368), Ausb. 87%; aus Phenylcarbamoylfluorid: Sdp.

⁸⁾ G. D. Buckley, H. A. Piggot und A. J. E. Welch, J. Chem. Soc. **1945**, 864.

⁹⁾ W. Henschel, Ber. Deut. Chem. Ges. **18**, 1178 (1885).

¹⁰⁾ L. Gattermann und G. Schmidt, Ber. Deut. Chem. Ges. **20**, 118 (1887).

¹¹⁾ W. C. Smith, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 6176 (1960).

¹²⁾ Handbook of Chemistry and Physics, 49. Edition, The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio (1968/69).

163°C, $n_D^{20} = 1.5319$, Ausb. 85%. *Methylisocyanat* aus dem Chlorid: Sdp. 47°C (Lit.¹²) 43–45°C), $n_D^{20} = 1.3452$ (Lit.¹²) 1.3419), Ausb. 91%. MS (70 eV, m/e): 57 (100%, M^+), 42 (5%, $M - CH_3$), 29 (8%, $CH_2 - NH^+$), 15 (4%, CH_3), 14 (4%, ?). *Äthylisocyanat* aus dem Chlorid: Sdp. 62°C (Lit.¹²) 60°C), Ausb. 83%. MS (70 eV, m/e): 71 (100%, M^+), 42 (15%, $M - C_2H_5$), 29 (9%, $CH_2 = NH^+$).

Umsetzung von Phenylisocyaniddichlorid mit Triphenylphosphinoxid: 0.03 mol Phenylisocyaniddichlorid (Darstellung nach Lit.¹³) und 0.03 mol Triphenylphosphinoxid werden in 15 ml trockenem Acetonitril 12 h gerührt. Nach Einengen wird das ausgefallene Triphenylphosphinoxid abfiltriert und durch sein ³¹P-NMR- und IR-Spektrum charakterisiert. Schmp. 152°C (Lit.¹²) 156°C).

Das Filtrat wird destilliert. Man erhält reines Phenylisocyaniddichlorid vom Sdp. 95°C/15 Torr (Lit.¹⁴) 83–85°C/11 Torr) zurück. Es wird durch sein IR- und Massen-Spektrum identifiziert: IR (NaCl, Film): 1650 cm^{-1} ($C=N$) (Lit.¹⁴) 1645–1660 cm^{-1} . – MS (70 eV): $m/e = 173$ (17%, M^+), 138 (100%, $M - Cl$), 103 (15%, $M - 2 Cl$), 77 (100%, C_6H_5).

Gaschromatographische Untersuchung der Reaktion $PPH_3/CCl_4/PhNHCOCI$: Gaschromatograph: Typ 104 der Firma W. G. Pye & Co., Ltd., Cambridge; Säule: 2 m Carbowax 20 M, an die eine WLD-Zelle angeschlossen wurde; Trägergas Helium (40 ml/min); Säulentemperatur 70°C; innerer Standard Benzol. – Nach Gl. (2) reagieren Ph_3P , CCl_4 und $PhNHCOCI$ im molaren Verhältnis 1:1:1 miteinander, nach Gl. (9) im Verhältnis 3:1:2. Bei äquimolarer Umsetzung kommt die Reaktion daher durch völligen Verbrauch des Ph_3P zum Stillstand. Eine quantitative $CHCl_3$ -Bestimmung in der Reaktionsmischung erlaubt eine Aussage darüber, wieviel mmol der drei Ausgangssubstanzen im Sinne der Gl. (2) reagiert haben und wieviel mmol danach noch für eine Reaktion nach (9) zur Verfügung stehen. Da die Reaktionsprodukte Ph_3PCl_2 und $PhN=C=O$ nach beiden Gleichungen gebildet werden, müssen zu deren Ausbeutebestimmung die umgesetzten Mengen nach beiden Gleichungen addiert werden.

Einwaage: 5.2358 g (19.99 mmol) Ph_3P , 3.1071 g (19.98 mmol) $PhNHCOCI$, 3.0944 g (20.09 mmol) CCl_4 , 1.6932 g C_6H_6 (als innerer Standard), 15.5329 g CH_3CN (als Lösungsmittel). Die quantitative Analyse nach 20stündiger Reaktionsdauer bei 20°C ergab: 0.691 g (5.78 mmol) $CHCl_3$; 1.430 g (9.29 mmol) CCl_4 .

eingesetzte Menge	Ph_3P (mmol) 19.99	CCl_4 (mmol) 20.09	$PhNHCOCI$ (mmol) 19.98
Verbrauch nach (2)	5.78	5.78	5.78
Verbrauch nach (9)	14.21	4.74	9.48
Verbrauch nach (2) und (9)	19.99	10.52	15.26
Restmenge ber.	0.0	9.57	4.72
Restmenge gef.		9.29	

Chloroformausb. 28.9%, Ausb. an $Ph-NCO$ und Ph_3PCl_2 , bezogen auf die eingesetzte Menge an $PhNHCOCI$: 15.26 mmol (76.5%).

¹³) E. Sell und G. Zierold, Ber. Deut. Chem. Ges. 7, 1228 (1874).

¹⁴) E. Kühle, B. Anders und G. Zumach, Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie (Herausg. W. Foerst), Bd. VI, S. 149, Verlag Chemie, Weinheim 1961.