

Darstellung einiger phosphorhaltiger Carbamoyl-Verbindungen

Von

Rolf C. Schulz und Heinrich Hartmann

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

Mit 1 Abbildung

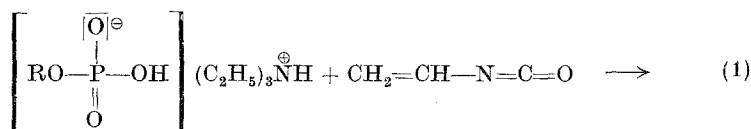
(Eingegangen am 9. Juni 1962)

Durch Umsetzung von Vinylisocyanat mit Triäthylammoniumsalzen von Monoarylphosphorsäureestern entstehen N-Vinylcarbamoylphosphate; diese reagieren mit prim. und sek. Aminen wie das freie Isocyanat. Aus Vinylisocyanat und Di-alkylphosphorigsäureestern entstehen N-Vinylcarbamoylphosphorsäureester. Isocyanate addieren sich an Diphenylphosphinoxyd in Gegenwart katalytischer Mengen Triäthylamin unter Bildung von Carbamoyl-diphenyl-phosphinoxyden.

Durch Umsetzung von Vinylisocyanat mit Aminen und Alkoholen lassen sich zahlreiche, in den meisten Fällen polymerisierbare N-Vinylverbindungen herstellen^{1, 2, 3}. Es war für uns von Interesse, auch Umsetzungen mit organischen Phosphorverbindungen zu untersuchen.

1. N-Vinyl-carbamoyl-phosphorsäureester

In Analogie zu den Umsetzungen von Mono-triäthylammoniumsalzen von Mono-aryl-phosphorsäureestern mit Isocyanaten⁴ entstehen bei Verwendung von Vinylisocyanat (VIC) N-Vinyl-carbamoyl-phosphate³ I:

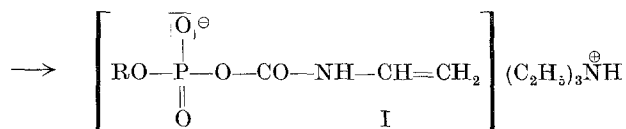


¹ R. Hart, Bull. Soc. chim. belges **66**, 229 (1957).

² G. Welzel und G. Greber, Makromolek. Chem. **31**, 230 (1959).

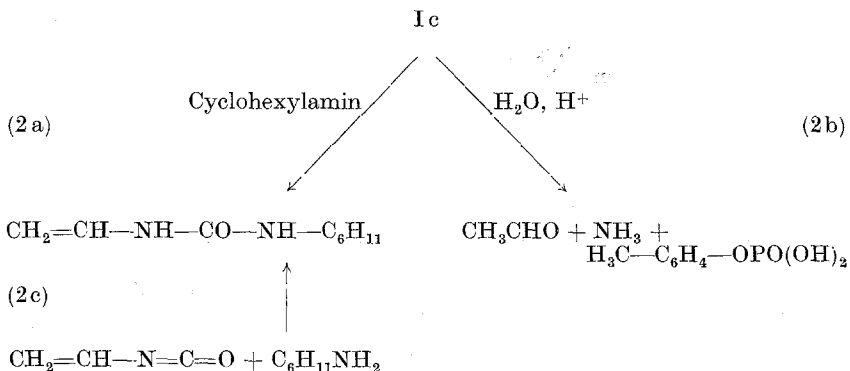
³ R. C. Schulz und H. Hartmann, Mh. Chem. **92**, 303 (1961).

⁴ F. Cramer und M. Winter, Chem. Ber. **92**, 2761 (1959).



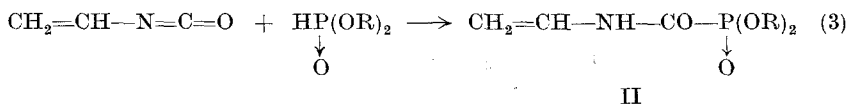
a: R = C₆H₅; b: R = C₆H₄Cl (p); c: R = C₆H₄CH₃ (p);
d: R = C₆H₃(CH₃)₂ (3,5).

Diese Carbamoylphosphate sind farblose, kristalline, unter Feuchtigkeitsschluß haltbare Verbindungen. In wäßriger Lösung werden sie nur langsam hydrolysiert. Diese Verbindungsklasse stellt „maskierte Isocyanate“ dar. So spalten sie bei Zugabe von Aminen — auch in wäßriger Lösung — VIC ab und bilden die entsprechenden N-Vinylharnstoff-Derivate (2 a). Die entstehenden Verbindungen sind identisch mit denen, die bei der direkten Umsetzung der Amine mit VIC erhalten werden (2 c). Die saure Hydrolyse von I (2 b) führt zu Acetaldehyd, Ammoniak und dem entsprechenden Phosphorsäureester:



2. N-Vinyl-carbamoyl-phosphorsäure-dialkylester

Bekanntlich reagieren viele Isocyanate mit Dialkylphosphorsäureestern unter Bildung von Carbamoylphosphorsäureestern^{5, 6}. Die gleiche Reaktion zeigt auch das VIC. Es entstehen N-Vinyl-carbamoyl-phosphorsäuredialkylester II.



a: R = CH₃; b: R = C₂H₅

⁵ Th. Reetz, D. H. Chadwick, E. E. Hardy und S. Kaufmann, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3813 (1955).

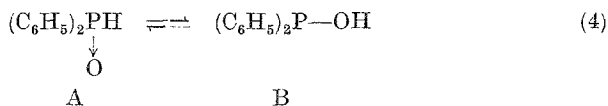
⁶ R. B. Fox und D. L. Venezky, J. Amer. chem. Soc. **78**, 1661 (1956).

Die Reaktionen wurden in der Weise ausgeführt, daß äquivalente Mengen von VIC mit dem betreffenden Dialkylphosphit unter Zusatz einiger Tropfen Di-n-butylzinn-dilaurat als Katalysator bei Zimmertemperatur zusammengegeben wurden. Die Reaktion verläuft schwach exotherm. Auch diese Verbindungen sind gegenüber hydrolytischen Einflüssen instabil. Der entstehende Acetaldehyd läßt sich in Form seines 2,4-Dinitrophenylhydrazons nachweisen.

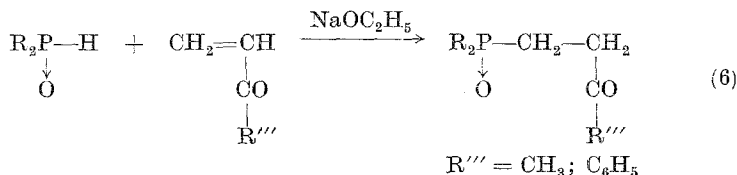
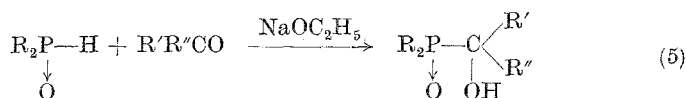
Während die N-Vinylcarbamate ein charakteristisches Maximum zwischen 218 und 221 μ ($\epsilon = 15,5 \cdot 10^3 - 23,9 \cdot 10^3$) zeigen³, absorbieren die N-Vinyl-carbamoyl-phosphonsäureester (II a und b) bei 242—244 μ ($\epsilon = 11,5 \cdot 10^3$). Das für die $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NH}-\text{CO}$ -Gruppe typische Maximum wird offensichtlich durch die $-\text{P}=\text{O}$ -Gruppe bathochrom verschoben.

3. Carbamoyl-diphenyl-phosphinoxyde

Auf Grund IR-spektroskopischer Untersuchungen konnten *Hunt* und *Saunders*⁷ zeigen, daß Diphenylphosphinoxyd (DPPO) A im Gleichgewicht mit der diphenylphosphinigen Säure B steht:



Bei chemischen Umsetzungen kann sowohl die Form A als auch B in Reaktion treten⁷. Andererseits ist aus der Literatur^{8, 9, 10} bekannt, daß sekundäre Phosphinoxyde gemäß Gleichung (5) mit Aldehyden und Ketonen⁹ reagieren, sich aber bei α , β -ungesättigten Carbonylverbindungen¹⁰ bevorzugt an die C—C-Doppelbindung addieren (Gleichung 6):



⁷ *B. B. Hunt* und *B. C. Saunders*, *J. chem. Soc. [London]* **1957**, 2413.

⁸ *K. D. Berlin* und *G. B. Butler*, *Chem. Reviews* **60**, 243 ff. (1960).

⁹ *R. C. Miller*, *C. D. Miller*, *W. Rogers jr.* und *L. A. Hamilton*, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 424 (1957).

¹⁰ *R. C. Miller*, *J. S. Bradley* und *L. A. Hamilton*, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 5299 (1956).

Bei der Reaktion von Vinylisocyanat mit DPPO war nicht vorherzusehen, welche der tautomeren Formen reagiert und ob die Addition an der Isocyanat- oder an der Vinylgruppe eintritt.

DPPO wurde mit Phenyl-, n-Butyl- und Vinyl-isocyanat in Gegenwart von Triäthylamin als Katalysator bei Zimmertemperatur umgesetzt. Ohne Katalysator findet keine Reaktion statt. Die Struktur der Reaktionsprodukte konnte durch ihre IR-Spektren¹¹ geklärt werden. Die starke Bande bei 1245 cm^{-1} ($8,04\ \mu$) ist charakteristisch für die —P=O -Gruppe. Daneben treten die Banden der NH-Gruppe bei 3200 cm^{-1} ($3,1\ \mu$) und der P—C-Bindung bei 1430 cm^{-1} ($7\ \mu$) auf. Die Absorptions-

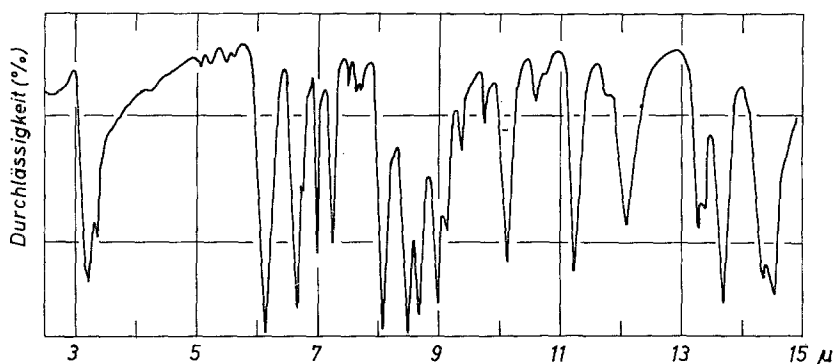
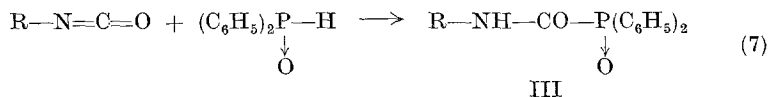


Abb. 1. IR-Spektrum von N-Vinyl-carbamoyl-diphenylphosphinoxyd (IIIc)
 $\text{CH}_2=\text{CH—NH—CO—P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$; KBr-Preßling



bande bei 1630 cm^{-1} ($6,13\ \mu$) ist der Carbonylgruppe zuzuordnen. In Abb. 1 treten außerdem die für die C=C-Doppelbindung charakteristischen Banden bei 890 cm^{-1} ($11,2\ \mu$), 990 cm^{-1} ($10,1\ \mu$) und 1400 cm^{-1} ($7,15\ \mu$) auf; dagegen fehlt die starke Bande der Isocyanatgruppe bei 2260 cm^{-1} ($4,4\ \mu$).

Demnach ist die Reaktion in allen drei Fällen gemäß Gleichung (7) verlaufen, unter Bildung von Carbamoyldiphenylphosphinoxyden (III). In Übereinstimmung hiermit nimmt auch III c bei der katalytischen Hydrierung 1 Mol Wasserstoff pro Mol auf.



a: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; b: $\text{R} = (\text{n})\text{C}_4\text{H}_9$; c: $\text{R} = \text{CH}_2=\text{CH}$

¹¹ Zuordnung der Banden s. *L. J. Bellamy*, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1955.

Das UV-Spektrum der Verbindung III c weist Maxima bei 250 m μ ($\epsilon = 15,9 \cdot 10^3$) und 225 m μ ($\epsilon = 24,4 \cdot 10^3$) auf. Das zum Vergleich angenommene Absorptionsspektrum der Verbindung III a zeigt einen ähnlichen Verlauf. Durch den Ersatz der Vinylgruppe durch den Benzolkern wird das längerwellige Maximum nach 260 m μ ($\epsilon = 15,95 \cdot 10^3$) verschoben. Das andere tritt bei 222—224 m μ nur noch als schwache Schulter in Erscheinung.

Herrn Prof. Dr. W. Kern danken wir für die Förderung dieser Untersuchungen. Ebenso danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Vor jeder Umsetzung wurde das Vinylisocyanat (VIC) destilliert^{1, 3}. Die Schmelzpunktsbestimmungen wurden in Kapillaren ausgeführt.

1. *Carbamoylphosphorsäureester* siehe ³.

2. *N-Vinyl-carbamoyl-phosphonsäure-dimethylester*, $C_5H_{10}NO_4P^*$ (IIa)

10 g (0,095 Mol) Dimethylphosphit¹² werden unter Rühren mit 7 g (0,1 Mol) VIC versetzt. Nach Zugabe von 3 Tropfen Di-n-butylzinn-dilaurat als Katalysator erwärmt sich die Reaktionslösung. Man kühlt zunächst mit einem Eisbad, dann mit Wasser von Zimmertemp.; nach etwa 12 Stdn. erstarrt die Reaktionslösung zu einer weißen Kristallmasse. Umkristallisation aus Cyclohexan oder Petroläther. Schmp. 54—56°.

3. *N-Vinylcarbamoyl-phosphonsäure-diäthylester*, $C_7H_{14}NO_4P^{**}$ (IIb)

Analog 2. aus 6 g (0,043 Mol) Diäthylphosphit¹³ und 3 g (0,043 Mol) VIC. Die viskose, schwach gelb gefärbte Lösung wird im Vak. destilliert. Sdp. 116,5—122°/~ 0,1 Torr. Ausb. 6,6 g (73% d. Th.). Redestillation: Sdp. 104—105°/0,04—0,05 Torr; schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer fast farblosen Kristallmasse erstarrt. Schmp. 30°.

4. *N-Phenyl-carbamoyl-diphenyl-phosphinoxyd*, $C_{19}H_{16}NO_2P^*$ (IIIa)

Zu 2,0 g (0,01 Mol) Diphenylphosphinoxyd⁷ (DPPO) in 20 ml Aceton werden bei Zimmertemp. 1,3 g (0,011 Mol) Phenylisocyanat und 10 Tropfen $(C_2H_5)_3N$ gegeben, wobei sich die Reaktionslösung schwach erwärmt. Nach mehrstdg. Stehenlassen wird gekühlt, wobei 1,84 g (58% d. Th.) IIIa aus-

* Die Verbindung gab bei der Analyse N- und P-Werte, welche innerhalb der Fehlergrenzen mit der angegebenen Formel in Einklang standen.

** Die Verbindung gab bei der Analyse P-Werte, welche innerhalb der Fehlergrenzen mit der angegebenen Formel in Einklang standen.

¹² B. A. Arbusow, Vinogradowa Izvestiya Akad. Nauk SSSR 1947, 617, zitiert in G. M. Kosolapoff, Organophosphorous Compounds: Wiley, New York 1950.

¹³ A. E. Arbusow und B. A. Arbusow, Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 1871 (1929).

fallen. Aus dem Filtrat werden durch Einengen weitere 0,5 g an Rohprodukt (15,6%) gewonnen. Umkristallisation aus Äthanol oder Methanol: Schmp. 161—162°.

5. *N-n-Butyl-carbamoyl-diphenylphosphinoxid*, $C_{17}H_{20}NO_2P^*$ (III b)

Analog 4. aus 2,0 g (0,01 Mol) DPPO in 10 ml Aceton, 1,4 g (0,014 Mol) n-Butylisocyanat und 10 Tropfen $(C_2H_5)_3N$. Hierbei ist keine Erwärmung der Reaktionslösung feststellbar. Nach 36 Stdn. wird das Aceton im Vak. abgezogen, die zurückbleibenden Kristalle mit 5 ml Äther digeriert (zur Entfernung nicht umgesetzten Diphenylphosphinoxids). Ausb. 2,5 g (84% d. Th.). Umkristallisation aus Petroläther (80—100°) gibt farblose Kristalle; Schmp. 105—106,5°.

6. *N-Vinyl-carbamoyl-diphenylphosphinoxid*, $C_{15}H_{14}NO_2P^*$ (III c)

2,0 g (0,01 Mol) DPPO, gelöst in 15 ml Aceton, werden mit 1,1 g (0,016 Mol) VIC versetzt. Nach Zugabe von 5 Tropfen $(C_2H_5)_3N$ als Katalysator erwärmt sich die Lösung schwach, wobei nach 15 Min. nadelförmige Kristalle ausfallen. Nach mehrstdg. Stehen scheiden sich aus der Lösung 2,15 g III c (80% d. Th.) ab. Umkristallisation aus Methanol oder Äthanol: Schmp. 179—180° (Zers.).