

Umsetzungen des Benzolphosphonsäure-diisocyanates

Von

K. Utvary, E. Freundlinger und V. Gutmann

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie
der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 12. Februar 1966)

Benzolphosphonsäurediisocyanat $PhP(O)(NCO)_2$ reagiert mit der doppelt molaren Menge Monoaminen zu Benzolphosphonylbis[harnstoffen]; mit gleich- oder halbmolaren Mengen Diamin werden Polyharnstoffe gebildet. Mit Alkoholen erhält man Benzolphosphonylbis[carbaminsäureester] und mit Di-Alkoholen Polyurethane. Darstellung, IR-Spektren und Eigenschaften dieser Verbindungen werden beschrieben.

1 Mole of benzenephosphonic diisocyanate reacts with 2 moles monoamines to give the corresponding bis-[ureas]; with 1 mole or 0,5 mole diamine polyurea compounds are formed. With alcohols bis-[carbamic acid esters] and with diols polyurethanes are obtained. Synthesis, IR-spectra and properties of these compounds are described.

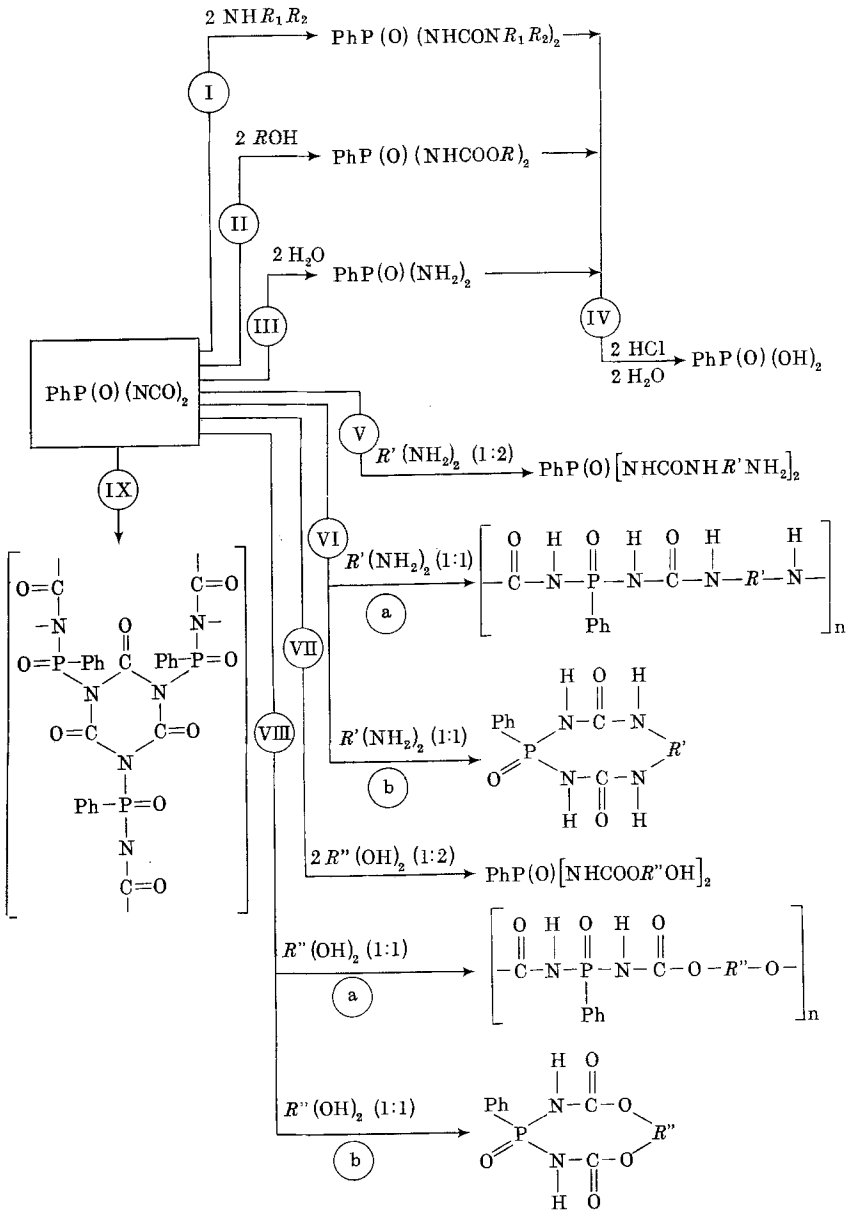
An Derivaten des Benzolphosphonsäure-diisocyanates sind lediglich Benzolphosphonylbis(3-phenylharnstoff)^{1, 2} sowie Umsetzungsprodukte von Benzolphosphonsäurediisocyanat mit m- und p-Phenylendiamin im Molverhältnis 1:1 bekannt². Außerdem ist die Homopolymerisation und Pyrolyse des Diisocyanates beschrieben worden². Nachdem aus Diphenylphosphinsäureisocyanat zahlreiche N-Diphenylphosphinylharnstoffe erhalten werden³, war die Ausführung analoger Untersuchungen mit Lösungen von Benzolphosphonsäurediisocyanat naheliegend. Die aufgefundenen Reaktionen sind in der folgenden Übersicht zusammengefaßt.

Nach Weg I (s. Schema) werden z. B. in benzol. Lösung Benzolphosphonylbisharnstoffe, die an den dem Phosphor benachbarten N-Atomen

¹ A. C. Haven, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 842 (1956).

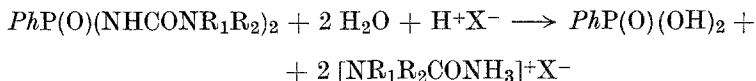
² I. C. Popoff und J. P. King, J. Polymer Sci. **B 1** (5), 247 (1963).

³ K. Utvary, E. Freundlinger und V. Gutmann, Mh. Chem. **97**, 348 (1966).



mit je einem Wasserstoffatom substituiert sind, gefunden. Benzolphosphonyl-bisharnstoffe sind weiß und gut kristallisiert. Die aus primären Aminen erhaltenen Produkte sind in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Äther unlöslich; in polaren Lösungsmitteln,

z. B. Methanol, Nitromethan, Aceton sind sie gut löslich. Benzolphosphonyl-bis[3-dialkylharnstoffe] können aus Benzol umkristallisiert werden und sind nur in Äther und Petroläther unlöslich. Während sie gegen Wasser und Ammoniak beständig sind, wird die P—N-Bindung durch starke alkalische oder saure alkoholische Lösungen gespalten:



Mit starken Laugen entstehen die entsprechenden Salze der Benzolphosphonsäure. Die bei der differentiellen thermischen Analyse des Benzolphosphonylbis[harnstoffes] schwache endotherme Reaktion unterhalb des Schmelzpunktes ist möglicherweise durch Kondensation der freien NH_2 -Gruppen bedingt.

Tabelle 1. 1,1'-Benzolphosphonylbis[3-alkyl(aryl)harnstoffe]
 $PhP(O)[NHCONR_1R_2]_2$ — hergestellt nach (I)*

Nr.	Formel	Schmp., (°C)	Ausb., (%)
1	$PhP(O)[NHCONH_2]_2$	230—236	82
2	$PhP(O)[NHCONH-n-Bu]_2$	190—193	90
3	$PhP(O)[NHCONH-tert.Bu]_2$	151—156	77
4	$PhP(O)[NHCONEt_2]_2$	140—145	45
5	$PhP(O)[NHCONHPh]_2^{1, 2}$	193—195	80

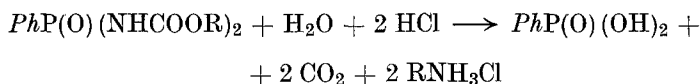
Benzolphosphonsäurebis-[carbaminsäureester] sind in der Literatur noch nicht beschrieben, wohl aber andere Phosphonyl-bis-[carbaminsäureester], z. B. $Ph-CH_2-P(O)(NHCOOR)_2^1$, deren Darstellung allgemein nach Weg II in einem inerten, nichtwäßrigen Lösungsmittel erfolgt. Ein Überschuß von Alkohol beschleunigt die Reaktion. Die Verbindungen sind weiß, kristallisiert und nur in polaren Lösungsmitteln (Alkohole) gut löslich.

Tabelle 2. 1,1'-Benzolphosphonyl-bis[carbaminsäureester]
 $PhP(O)[NHCOOR]_2$ — hergestellt nach (II)*

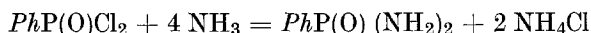
Nr.	Formel	Schmp., (°C)	Ausb., (%)
6	$PhP(O)[NHCOOMe]_2$	141—149	83
7	$PhP(O)[NHCOOEt]_2$	132—139	76
8	$PhP(O)[NHCOO-n-C_3H_7]_2$	120—128	78

* Siehe Schema

Alkoholische Salzsäure spaltet die P—N-Bindung, sodaß unter CO₂-Entwicklung Benzolphosphonsäure entsteht:



Die Reaktion von Benzolphosphonsäurediisocyanat mit der äquivalenten Menge Wasser in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel (wie Dioxan oder Acetonitril) liefert Benzolphosphonsäurediamid gemäß (III). Das Endprodukt wurde schon von *Michaelis*⁴ aus Benzolphosphorsäuredichlorid in wäßriger Ammoniaklösung dargestellt. Besser ist die Vorschrift von *Smith* und *Audrieth*⁵, nach der flüssiges Ammoniak mit Benzolphosphonsäuredichlorid versetzt wird:



Bei der Umsetzung des Benzolphosphonsäurediisocyanates mit Diaminen entstehen Polyharnstoffe (Weg V und VI), wobei zwischen Reaktionen nach VI a oder VI b keine Entscheidung getroffen werden konnte.

Tabelle 3. Umsetzungsprodukte von Benzolphosphonsäurediisocyanat mit Diaminen, Äthanolamin und Dialkoholen

Nr.	Rk.-Weg	Mol-verh.	Reaktionspartner	Schmp., (°C)	Ausb., (%)
9	V	1 : 2	Äthylendiamin	211—212	90
10	VI	1 : 1	Äthylendiamin	205—207	94
11	V	1 : 2	p-Phenylendiamin	270—280	77
12	VI	1 : 1	p-Phenylendiamin ²	245—248	93
13	VI	1 : 1	Phosphonsäurediamid	185—189	90
14	VI	1 : 1	Äthanolamin	142—144	60
15	VII	1 : 2	Äthandiol	67— 73	67
16	VIII	1 : 1	Äthandiol	140—150	81
17	VIII	1 : 1	Hydrochinon	120—130	80

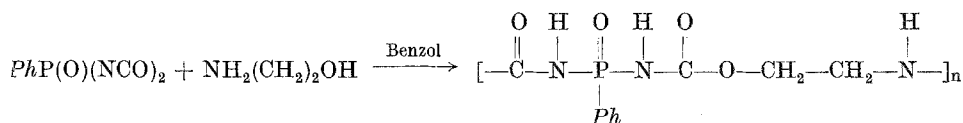
Polyharnstoffe sind weiße bis graue Produkte, die hohe elektrostatische Aufladung haben können. In organischen Lösungsmitteln sind sie unlöslich, nur in Dimethylformamid unter Rotfärbung schlecht löslich. Sie werden von Wasser nicht benetzt und sind gegenüber verdünnten Säuren und Laugen beständig.

Bei thermischer Behandlung zeigen die durch Umsetzung im Molverhältnis 1:1 gewonnenen Produkte bis zum Schmelzpunkt keine Veränderung, während bei 1:2 umgesetzten Produkten vor dem Schmelzpunkt ein endothermer Vorgang (Kondensation?) zu beobachten ist.

⁴ A. *Michaelis*, Ann. Chem. **293**, 214 (1896).

⁵ W. C. *Smith* und L. F. *Audrieth*, J. Org. Chem. **22**, 265 (1957).

Aus Äthanolamin und Benzolphosphonsäurediisocyanat im Molverhältnis 1:1 entstehen ebenfalls höhermolekulare Produkte, etwa:



Analog der Umsetzung von Benzolphosphonsäurediisocyanat mit Diaminen erfolgt die Reaktion mit Dialkoholen zu Polyurethanen (VII bis VIII). Ähnlich wie Bis[carbaminsäureester] im Vergleich zu den Bis[harnstoffen] schlechter kristallisieren und in größeren Schmelzintervallen tiefer schmelzen, so sind diese Unterschiede auch bei den Polyprodukten vorhanden.

Die IR-spektroskopischen Untersuchungen bestätigen die Identität der Verbindungen, lassen aber keine Schlüsse auf die *cis*- oder *trans*-Stellungen der Substituenten der ebenen Harnstoffderivate zu.

Die Isocyanatbande bei 2270 cm^{-1} ist in keinem Umsetzungsprodukt nachweisbar. Charakteristisch sind die Valenzschwingungen von $-\text{NH}$, $-\text{C}=\text{O}$ (Amid I), $-\text{P}=\text{O}$, die aromatische Ringschwingung sowie die N—H-Deformationsschwingung.

Die Festkörperspektren zeigen eine sehr breite Bande zwischen 3340 und 3100 cm^{-1} , weil die NH-Gruppen mit den benachbarten C=O- und P=O-Gruppen Wasserstoffbrücken bilden. Die C=O-Valenzschwingung, die für Harnstoffe zwischen 1700 und 1650 cm^{-1} zu erwarten ist, wird zwischen 1700 und 1660 cm^{-1} gefunden. Benzolphosphonylbis-harnstoffe zeigen bei 1700 cm^{-1} die C=O-Valenzschwingung und bei etwa 1660 cm^{-1} eine der Gruppierung $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ zuzuschreibende Bande⁶.

Benzolphosphonylbis-[carbaminsäureester] haben die C=O Valenzschwingung zu höheren Werten verschoben (etwa 1715 cm^{-1}). Die entsprechende Bande für die Polyprodukte ist sehr breit.

Die NH-Deformationsschwingung tritt als Dublett in Benzolphosphonylpolyharnstoffen auf sowie in Benzolphosphonyl-bis[harnstoffen], die an den endständigen Stickstoffatomen (3,3') nicht vollständig substituiert sind (1560 cm^{-1} , 1520 cm^{-1}). Sie fehlt in Verbindung Nr. 4, aber auch in allen Benzolphosphonylbis[carbaminsäureestern] und -polyurethanen.

Die für Benzolphosphonylverbindungen charakteristische^{7, 8} Aromatenschwingung bei etwa 1440 cm^{-1} ist in den Spektren aller Umsetzungs-

⁶ K. Nakanishi, „IR Absorption Spectroscopy“, Holden Day Inc. S. Francisco 1962.

⁷ N. B. Colthup, L. H. Daly und St. E. Wiberley, „Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy“, Acad. Press (1964).

⁸ D. E. Corbridge, J. Appl. Chem. 6, 456 (1956).

Tabelle 4. IR-Daten; Frequenzen in $[\text{cm}^{-1}]$

Schwingung	Verbindungs-klasse				Literaturwerte
	Bisharn- stoffe	Biscarbamin- säureester	Polyharn- stoffe	Polyurethane	
ν N—H(as.)	$\left\{ \begin{array}{l} 3230 \text{ sst} \\ 3100 \text{ sst} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 3240 \text{ st} \\ 3090 \text{ st} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 3340 \text{ st} \\ 3100 \text{ st} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 3340 \text{ st} \\ 3100 \text{ st} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 3200 \text{ st} \\ 3050 \text{ st} \end{array} \right\}$
ν C=O	$\left\{ \begin{array}{l} 1700 \text{ st} \\ 1660 \end{array} \right\}$	1715 sst	1675 sst	1700 m br.	$\left\{ \begin{array}{l} 1735\text{---}1700 \text{ st} \\ 1700\text{---}1640 \end{array} \right\}$
C=C arom.	1600 m	1595 st	1595 st	1595 st	1600
δ NH	$\left\{ \begin{array}{l} 1560 \text{ m} \\ 1530 \text{ m} \end{array} \right\}$	—	$\left\{ \begin{array}{l} 1550 \text{ sst} \\ 1520 \text{ sst} \end{array} \right\}$	—	$\left\{ \begin{array}{l} 1570\text{---}1515 \\ \text{Komb.} \end{array} \right\}$
char. Aromaten- schwingung	1440 st	1440 st	1445 st	1438 st	1450—1425
ν C—N, δ NH	1270 m	1305 st	1290 m	1305 st	$\left\{ \begin{array}{l} 1305\text{---}1200 \text{ m} \\ \text{Komb.} \end{array} \right\}$
ν C—O	1225 m	1225 sst	1230 st	1230 sst	1250—1230 st
ν P=O	$\left\{ \begin{array}{l} (1235 \text{ st}) \text{ Nr. 1} \\ 1190 \text{ st} \end{array} \right\}$	1190 st	1200 st	1170 st	$\left\{ \begin{array}{l} 1250\text{---}1140 \text{ st} \\ \text{H-gebunden} \end{array} \right\}$
Aromaten- schwingung	1005 m	990 m	1005 m	995 m	1010—990
γ CH-arom. Schwingung	750 m	750 m	755 st	758 st	770—730 st
γ C—H arom.	700 st	695 st	700 st	695 st	710—690 st
ν C=O- (Isocyanurat) ?	—	—	1695 st	—	$\left\{ \begin{array}{l} 1700\text{---}1690 \text{ st} \\ 1700\text{---}1688 \text{ m} \\ + 1755 \text{ mS} \end{array} \right\}$

m = mittel; st = stark; sst = sehr stark; S = Schulter; B = breite Bande; ν = Valenzschwingung; δ = Deformationsschwingung; γ = out of plane Deformationsschwingung

produkte enthalten und sehr lagekonstant. Weitere Aromatenschwingungen werden bei 1595 cm^{-1} , etwa 1000 cm^{-1} , 750 cm^{-1} und 700 cm^{-1} gefunden.

Die P=O-Valenzschwingung liegt für assoziierte P=O-Gruppen zwischen 1250 und 1140 cm^{-1} ^{7, 8, 9}. Wir haben sie (mit einer Ausnahme) zwischen 1200 und 1170 cm^{-1} gefunden: Benzolphosphonylbisharnstoff $\text{PhP(O)[NHCONH}_2\text{]}_2$ (Nr. 1) absorbiert bei 1235 cm^{-1} .

Zwischen 1305 und 1270 cm^{-1} wird bei allen Verbindungen eine Bande gefunden (Kombinationsschwingung aus C—N-Valenz- und N—H-Deformationsschwingung?⁹). Die bei den Polyharnstoffen auftretende starke Bande bei 1695 cm^{-1} wird als C=O-Valenzschwingung gedeutet, da analytische Befunde ein homopolymeres Isocyanat (Isocyanurat siehe Schema, IX) ausschließen.

Experimenteller Teil

Benzolphosphonsäurediisocyanat, PhP(O)(NCO)_2 , wurde aus Benzolphosphonsäuredichlorid mit einem Überschuß Silbercyanat dargestellt¹. $10,00\text{ g PhP(O)Cl}_2$ ($0,051\text{ Mol}$) wurden zu einer Suspension von $20,00\text{ g AgOCN}$ ($0,134\text{ Mol} = 30\%$ Überschuß) im absol. Benzol unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß zugetropft und 3 Stdn. am Rückfluß erwärmt. Nach 1stdg. Nachrühren wurden die Silbersalze abzentrifugiert; die klare benzol. Lösung muß chlorfrei sein. Sie wird sofort aufgearbeitet^{1, 2}. Nach dem Abdampfen des Benzols bei möglichst tiefer Temp. im Vak. wird der Rückstand im Kugelrohr bei $0,1\text{ Torr}$ destilliert. Bei $95\text{--}100^\circ$ geht eine farblose Flüssigkeit über. Ausb. an PhP(O)(NCO)_2 : 85% . Schmp. zwischen 0° und -10° .

$\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$. Ber. C 46,20, H 2,42, N 13,47, P 14,90.
Gef. C 46,28, H 2,52, N 13,20, P 14,80.

Der Destillationsrückstand ist ein hellbraunes, glasig erstarrendes, an der Luft unbeständiges Homopolymeres.

Bestimmung der „Isocyanatzahl“^{10, 11, 12}. Ein aliquoter Teil der Isocyanatlösung wurde mit einem gemessenen Überschuß von n-Butylamin in absol. Dioxan versetzt und nach kurzem Erwärmen am Rückfluß unter Ausschluß von Feuchtigkeit und CO_2 erkaltend gelassen. Der Überschuß des Amins wurde gegen Bromphenolblau mit $0,1n\text{-HCl}$ zurücktitriert.

Darstellung der Benzolphosphonylbis(harnstoffe), $\text{PhP(O)(NHCONR}_1\text{R}_2)_2$: $6,25\text{ g}$ ($0,03\text{ Mol}$) Benzolphosphonsäurediisocyanat PhP(O)(NCO)_2 werden in 50 ml absol. Benzol unter Rühren und Ausschluß von Feuchtigkeit und CO_2 mit 100 ml einer absol. benzol. Lösung von $0,066\text{ Mol}$ frisch destill. Amins tropfenweise versetzt (10% Überschuß an Amin). Anschließend wird

⁹ A. D. Cross, „Introduction to Practical Infrared Spectroscopy“, Butterworths, London 1960.

¹⁰ Ref. in W. Siefken, Ann. Chem. **562**, 99 (1949).

¹¹ R. Roth, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 766.

¹² B. S. Karten, Microchem. J. **3**, 507 (1959).

1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Wenn die Bis-[3-alkyl(oder aryl)-harnstoffe] in Benzol unlöslich sind, wird die Reaktionslösung filtriert, der Rückstand mit Äther gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Bei in Benzol löslichen Bis[3-dialkylharnstoffen] wird im Vak. so lange eingeeengt, bis nach Zusatz von Äther der Harnstoff ausfällt. Weitere Behandlung wie oben. Umkristallisiert wird aus Benzol/Äther.

Zur Synthese von Benzolphosphonylbis[harnstoff] wird eine bei Zimmertemp. gesättigte Lösung von NH_3 in CHCl_3 (10% Überschuß) vorgelegt und eine Lösung von PhP(O)(NCO)_2 zugetropft.

Tabelle 5. Benzolphosphonyl-bis[harnstoffe]
 $\text{PhP(O)(NHCONR}_1\text{R}_2)_2$

Nr.	R ₁	R ₂	Summenformel	Analysenwerte			
				% C	% H	% N	% P
1	H	H	C ₈ H ₁₁ N ₄ O ₃ P	ber. 41,80	4,82	24,35	13,80
				gef. 40,23	4,85	23,95	13,40
2	H	<i>n-Bu</i>	C ₁₆ H ₂₇ N ₄ O ₃ P	ber. 54,20	7,68	15,80	8,75
				gef. 53,40	7,53	16,35	8,21
3	H	<i>tert. Bu</i>	C ₁₆ H ₂₇ N ₄ O ₃ P	ber. 54,20	7,68	15,80	8,75
				gef. 54,33	7,82	16,15	8,45
4	Et	Et	C ₁₆ H ₂₇ N ₄ O ₃ P	ber. 54,20	7,68	15,80	8,75
				gef. 54,10	7,74	16,14	8,52
5	H	<i>Ph</i>	C ₂₀ H ₁₉ N ₄ O ₃ P	ber. 60,90	4,86	14,21	7,85
				gef. 61,09	5,15	13,96	7,60

Darstellung der Benzolphosphonylbis(carbaminsäureester) PhP(O)(NHCOOR)₂

6,25 g (0,03 Mol) PhP(O)(NCO)_2 werden, in 50 ml Benzol gelöst, zu 0,066 Mol Alkohol in 100 ml absol. Benzol (oder Petroläther) getropft und anschließend 1 Stde. unter Rückfluß erwärmt. Die Reaktionslösung wird eingeeengt, mit Äther versetzt und über Nacht stehen gelassen. Der weiße Niederschlag wird filtriert und mit Äther gewaschen. Zum Umkristallisieren eignen sich Alkohole (s. Tab. 6).

Umsetzung von Benzolphosphonsäurediisocyanat mit Wasser

2,1 g (0,0101 Mol) PhP(O)(NCO)_2 werden zu dem 0,0404 Mol Wasser enthaltenden aliquoten Teil einer Mischung Wasser—Dioxan bei -18° gegeben. Bei leichtem Rühren und Erwärmen auf etwa 25° fällt unter CO_2 -Entwicklung ein weißer Niederschlag von Benzolphosphonsäurediamid $\text{PhP(O)(NH}_2)_2$ aus. Ausb. 59,2%; Schmp. $187-190^\circ$.

C₆H₉N₂OP. Ber. C 46,10, H 5,80, N 17,92, P 19,83.
Gef. C 45,95, H 5,83, N 17,90, P 19,25.

Umsetzung von PhP(O)(NCO)₂ mit Diaminen im Molverhältnis 1 : 1

4,16 g (0,02 Mol) PhP(O)(NCO)_2 wird, in absol. Benzol gelöst, vorgelegt und mit 0,02 Mol Diamin in absol. Benzol unter Rühren und Ausschluß von Feuchtigkeit und CO_2 versetzt. Nach etwa 2stäg. Kochen unter Rückfluß wird nach dem Erkalten der grauweiße Niederschlag filtriert und mit Äther

Tabelle 6. Benzolphosphonsäurebis[carbaminsäureester]
 $PhP(O)(NHCOOR'')_2$

Nr.	R'	Summenformel	% C	Analysenwerte		
				% H	% N	% P
6	Methyl-	$C_{10}H_{13}N_2O_5P$	ber. 44,20	4,82	10,30	11,40
			gef. 43,54	5,15	8,12	10,56
7	Äthyl-	$C_{12}H_{17}N_2O_5P$	ber. 47,98	5,70	9,32	10,31
			gef. 46,01	5,96	9,15	10,02
8	Propyl-	$C_{14}H_{21}N_2O_5P$	ber. 51,20	6,44	8,53	9,45
			gef. 50,92	6,68	8,41	9,00

Tabelle 7. Umsetzung von Benzolphosphonsäurediisocyanat mit
Diaminen: $PhP(O)(NCO)_2 + NH_2 - R - NH_2$

Nr.	Diamin	Mol- verh.	Summenformel	Analysenwerte			
				% C	% H	% N	% P
9	Äthylen-	1 : 1	$C_{10}H_{13}N_{4,7}O_3P$	ber. 44,85	4,86	20,85	11,55
			$C_{10}H_{13,9}N_{4,7}O_{3,4}P$	gef. 43,70	5,15	19,30	11,43
10	Äthylen-	1 : 2	$C_{12}H_{21}N_6O_3P$	ber. 43,88	6,44	25,58	9,44
			$C_{11,8}H_{20}N_6O_{3,8}P$	gef. 42,06	5,95	25,00	9,13
11	p-Phenylen-	1 : 1*	$C_{14}H_{13}N_4O_3P$	ber. 53,21	4,12	17,20	9,82
			$C_{13,9}H_{16,3}N_{3,9}O_{3,6}P$	gef. 50,89	4,97	16,91	9,50
12	p-Phenylen-	1 : 2	$C_{20}H_{21}N_6O_3P$	ber. 56,60	4,98	19,82	7,31
			$C_{19,2}H_{23,5}N_{5,8}O_4P$	gef. 53,56	5,47	19,00	7,20
13	$PhP(O)(NH_2)_2$	1 : 1	$C_{14}H_{14}N_4O_4P_2$	ber. 46,20	3,88	15,40	17,00
			$C_{13,2}H_{14,9}N_{3,8}O_{4,5}P$	gef. 44,77	4,12	14,93	17,10
14	Äthanolamin	1 : 1	$C_{10}H_{12}N_3O_4P$	ber. 44,62	4,48	15,63	11,52
			$C_{10,5}H_{18,5}N_{3,1}O_{5,4}P$	gef. 41,37	6,04	14,37	10,12

Homopolmeres Diisocyanat = Isocyanurat, ber. 46,20 2,40 13,30 14,90 für $C_8H_5N_2O_3P$ * nach I. C. Popoff² soll dieses Produkt bei 188–190° schmelzen und 30% Homopolmeres enthalten (entsprechend IX).Tabelle 8. Polyurethane aus Benzolphosphonsäurediisocyanat
und Di-olen $PhP(O)(NCO)_2 + OH - R' - OH$

Nr.	Di-ol	Mol- verh.	Summenformel	Analysenwerte			
				% C	% H	% N	% P
15	Äthandiol	1 : 1	$C_{10}H_{11}N_2O_5P$	ber. 44,40	4,10	10,75	11,45
			$C_{10,7}H_{14,5}N_{2,6}O_{6,7}P$	gef. 42,93	4,82	12,05	10,03
16	Äthandiol	1 : 2	$C_{12}H_{17}N_2O_7P$	ber. 43,40	5,16	8,49	9,32
			$C_{13}H_{17,3}N_2O_{6,9}P$	gef. 45,73	5,07	7,98	9,04
17	Hydrochinon	1 : 1	$C_{14}H_{11}N_2O_5P$	ber. 52,80	3,48	8,81	9,75
			$C_{14,5}H_{13,4}N_{2,4}O_{5,4}P$	gef. 51,35	3,97	9,88	9,15

mehrmals extrahiert. Der Filterkuchen wird schließlich mit Äther gewaschen und im Vak. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Umsetzung im Molverhältnis 1 : 2: Das Diamin wird vorgelegt und Diisocyanat in benzol. Lösung zugetropft. Weiter wie oben. Analysen: s. Tab. 7.

Die Umsetzung mit Dialkoholen erfolgt je nach Molverhältnis der Reaktionspartner ganz analog wie für die Diamine angegeben. Analysen: s. Tab. 8.

Analysenmethoden: N-Bestimmung sowohl nach Dumas als auch nach Mikro-Kjeldahl.

P: (Mikro-Lorenz¹³) Aufschluß mit H₂SO₄—HNO₃-Gemisch und Fällung als Ammoniumphosphormolybdat aus stark saurer Lösung.

Die IR-Spektren wurden mit einem Doppelgitterspektrographen (Perkin-Elmer 237) als Festkörperaufnahmen von Kaliumbromidpreßlingen (1 mg Substanz auf 200 mg KBr) aufgenommen.

Lösungsspektren konnten nicht gemacht werden, weil die Substanzen in CCl₄ und CS₂ unlöslich waren.

Eine Differential-Thermoanalyse-Apparatur mit Steuergerät der Fa. Gebr. Netzsch/Selb, stand zur Verfügung.

Für die teilweise Unterstützung danken wir dem General Motors Research Center, Polymer Department (Vorstand: Dr. *Philip Weiss*) Warren/Michigan (USA).

¹³ *F. Pregl* und *H. Roth*, „Quant. Org. Mikroanalyse“, S. 162, Wien, Springer-Verlag, 1949.