

Symmetrische, phosphorsubstituierte Carbodiimide

Von

A. Weisz und K. Utvary

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 26. Juli 1968)

Ph_2PCl , $Ph_2P(O)Cl$ und $Ph_2(S)Cl$ reagieren mit Disilbercyanamid zu symmetrischen, phosphorsubstituierten Carbodiimiden. Während das N,N' -Bis(diphenylphosphino)carbodiimid nur als AgX -Komplex beständig ist, läßt sich N,N' -Bis(diphenylphosphinyl)- und N,N' -Bis(diphenylthiophosphinyl)carbodiimid in freier Form darstellen. Umsetzung der dargestellten Carbodiimide mit Wasser führt zu den entsprechenden Harnstoffen.

Ph_2PCl , $Ph_2(O)Cl$ and $Ph_2(S)Cl$ react with Ag_2CN_2 to give symmetric, phosphorus substituted carbodiimides. N,N' -Bis(diphenylphosphine)carbodiimide is stable only as its AgX -complex. Reaction with water yields the corresponding ureas.

Organische Verbindungen mit der Struktureinheit $-N=C=N-$ sind lange bekannt und ihre Chemie ist ausführlich untersucht worden. Carbodiimide mit metall- oder metalloid-organischen Resten wurden erst 1961 erstmalig dargestellt.

Praktisch gleichzeitig haben Birkofer¹, Ebsworth^{2, 3} und Wannagat⁴ über die Synthese silylsubstituierter Carbodiimide berichtet. Sulfonylcarbodiimide ($RSO_2N=C=NR'$) wurden von Ulrich, Tucker und Sayigh^{5, 6}, Anders und Kühle⁷ und Neidlein und Henkelbach⁸ untersucht. Germanyl- und Zinn-

¹ L. Birkofer, A. Ritter und P. Richter, Tetrahedron Lett. **1962**, 195.

² E. A. V. Ebsworth und M. J. Mays, J. Chem. Soc. [London] **1961**, 4879.

³ E. A. V. Ebsworth und M. J. Mays, Angew. Chem. **74**, 117 (1962).

⁴ J. Pump und U. Wannagat, Österr. Chemiker-Ztg. **62**, 319 (1961); Ann. Chem. **652**, 21 (1962); Angew. Chem. **74**, 117 (1962).

⁵ H. Ulrich und A. A. R. Sayigh, Angew. Chem. **76**, 781 (1964).

⁶ H. Ulrich, B. Tucker und A. A. R. Sayigh, Tetrahedron [London] **22**, 1565 (1966).

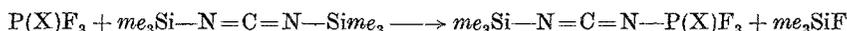
⁷ B. Anders und E. Kühle, Angew. Chem. **77**, 430 (1965).

⁸ R. Neidlein und E. Henkelbach, Tetrahedron Lett. **1965**, 2665.

carbodiimide haben *Cradock* und *Ebsworth*⁹ bzw. *van der Kerk*¹⁰ dargestellt. Das erste phosphorylierte Carbodiimid haben *Derkach* und *Liptuga*¹¹ aus einem phosphorsubstituierten Isoocyaniddichlorid und einem prim. Amin erhalten



Durch Reaktion von POF_3 und $P(S)F_3$ mit Bis(trimethylsilyl)carbodiimid haben *Niecke* und *Stenzel*^{12, 13} das Difluorphosphoryl- und Difluorthiophosphoryltrimethylsilyl-carbodiimid dargestellt.



Im folgenden wird über die Darstellung von symmetrischem N,N' -Bis(diphenylphosphino)-, N,N' -Bis(diphenylphosphinyl)- und N,N' -Bis(diphenylthiophosphinyl)carbodiimid berichtet. Läßt man Diphenylphosphinigsäurechlorid oder -bromid mit Disilbercyanamid bei Raumtemperatur reagieren, so erhält man entsprechend



das symmetrische Bis-diphenylphosphino-carbodiimid. Allerdings wird auf diese Weise nie das freie Carbodiimid erhalten, da dieses mit dem gleichzeitig entstehenden Silberhalogenid sofort einen sehr stabilen Komplex der allgemeinen Formel



bildet (Tab. 1).

Tabelle 1. Carbodiimid-AgX-Komplexe $[(Ph_2PN)_2C] \cdot x AgX \cdot y Lsm$

X	x	y	Lsm	Schmp., °C
Cl	2,5	0,50	CH ₂ Cl ₂	183—186
Cl	2,3	0,25	CH ₃ CN	160—161
Cl	2,0	0,50	C ₆ H ₆	183—186
Br	2,5	1,00	CH ₂ Cl ₂	190—193

Während Diphenylphosphinigsäurechlorid mit Ag_2CN_2 relativ rasch reagiert (ca. 2 Stdn. für 0,15molaren Ansatz), erfordern Diphenylphosphinsäurechlorid und -thiophosphinsäurechlorid wesentlich längere Reaktionszeiten [$Ph_2P(O)Cl$: 6 Stdn./0,04 Mole; $Ph_2P(S)Cl$: 100 Stdn./0,04 Mole].

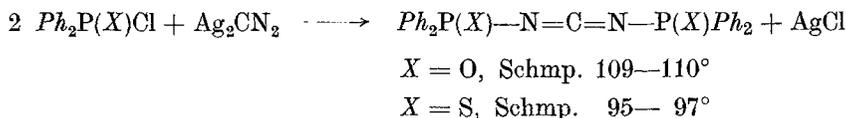
⁹ S. *Cradock* und E. A. V. *Ebsworth*, J. Chem. Soc. [London] **1968**, 1423.

¹⁰ G. J. M. *van der Kerk*, J. G. A. *Luijten* und M. J. *Janssen*, *Chimia* [Aarau] **16**, 10 (1962).

¹¹ D. I. *Derkach* und N. I. *Liptuga*, J. Obsch. Khim. **36**, 461 (1966); Chem. Abstr. **65**, 635a (1966).

¹² E. *Niecke* und J. *Stenzel*, Z. Naturforsch. **22b**, 785 (1967).

¹³ O. *Glemser* und E. *Niecke*, Z. Naturforsch. **23b**, 743 (1968).

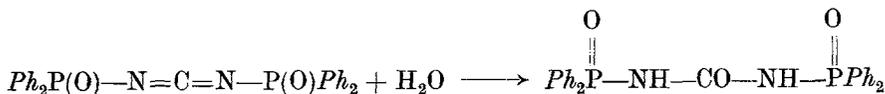
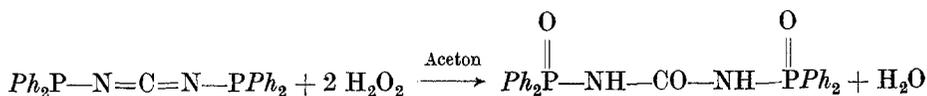


Eigenschaften und Reaktionen

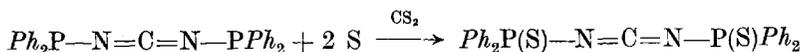
Die N,N'-Bis(diphenylphosphino)carbodiimid-Silberhalogenid-Komplexe sind weiße, kristalline, lichtempfindliche Substanzen, die in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Xylol, Toluol, Aceton, Äther, Petroläther, Acetonitril, Nitrobenzol und Nitromethan unlöslich, in Methylenchlorid nur zu einem sehr geringen Teil löslich sind. Pyridin löst sowohl den AgCl- als auch den AgBr-Komplex, dabei wird aber die Carbodiimidstruktur irreversibel zerstört.

Unähnlich dem $Ph_2PNCO \cdot AgCl$ -Komplex¹⁴ lassen sich die Carbodiimid-Silberhalogenidkomplexe durch thermische Behandlung im Vakuum nicht von AgX trennen. Das gleiche gilt auch für $[Ph_2P(O)N]_2C$ und $[Ph_2P(S)N]_2C$; auch diese Verbindungen sind thermisch instabil und lassen sich weder destillieren noch sublimieren.

Die N,N'-Bis(diphenylphosphino)carbodiimid-Silberhalogenid-Komplexe bzw. das N,N'-Bis(diphenylphosphinyl)carbodiimid lassen sich leicht in die entsprechenden N,N'-Bis(diphenylphosphinyl)harnstoffe überführen.



Mit elementarem Schwefel erhält man aus $(Ph_2PN)_2C \cdot 2 AgCl$ das entsprechende $[Ph_2P(S)N]_2C$:



Strukturelle Betrachtung

Für die dargestellten Verbindungen sind prinzipiell zwei Strukturen möglich, nämlich Struktur 1 (Carbodiimid) und Struktur 2 (Cyanamid)



¹⁴ K. Utvary, unveröffentlicht.

Die Umsetzung zu symmetrischen Harnstoffen einerseits und die IR-spektroskopischen Befunde andererseits beweisen, daß die Verbindungen tatsächlich als Carbodiimide vorliegen. Cyanamide absorbieren bei 2225—2210 cm^{-1} sehr intensiv¹⁵, während Carbodiimide eine der asymmetr. $-\text{N}=\text{C}=\text{N}$ -Schwingung entsprechende Bande bei 2150 bis 2100 cm^{-1} haben¹⁶. Bei allen dargestellten Bis(phosphorylierten) Carbodiimiden wurde eine starke IR-Absorption zwischen 2130—2160 cm^{-1} gefunden (Tab. 2), so daß die Carbodiimidstruktur als gesichert angesehen werden kann.

Tabelle 2. Antisymmetrische $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingung von Phosphorcarbodiimiden

Verbindung	as (cm^{-1})
$(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{C} \cdot 2 \text{AgCl} \cdot 0,5 \text{C}_6\text{H}_6$	2130
$(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{C} \cdot 2,3 \text{AgCl} \cdot 0,25 \text{CH}_3\text{CN}$	2130
$(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{C} \cdot 2,5 \text{AgCl} \cdot 0,50 \text{CH}_2\text{Cl}_2$	2130
$(\text{Ph}_2\text{PN})_2\text{C} \cdot 2,5 \text{AgBr} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	2130
$[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{N}]_2\text{C}$	2160
$[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}]_2\text{C}$	2140

Experimenteller Teil

Reaktion von Diphenylphosphinigsäurechlorid mit Disilbercyanamid

a) mit Methylenchlorid als Lösungsmittel

33 g (0,15 Mol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$ wurde mit 19,2 g (0,075 Mol) Ag_2CN_2 in 800 ml absol. CH_2Cl_2 bei Raumtemp. 2 Stdn. geschüttelt. Dabei verschwindet unter leicht exothermer Reaktion die gelbe Farbe des Ag_2CN_2 und ein weißer Kristallbrei entsteht. Durch Zentrifugieren wird er vom Lösungsmittel getrennt, zweimal mit CH_2Cl_2 gewaschen und im Vak. getrocknet. Weiße kristalline Verbindung, die sich am Sonnenlicht violett färbt. Ausb.: 40,5 g (63,4% d. Th.), Schmp. 182—186°.

Die analytische Zusammensetzung entspricht der Formel



Ber. C 37,76, H 2,61, N 3,45, P 7,64, Cl 4,37, AgCl 44,2.

Gef. C 37,90, H 2,63, N 3,52, P 7,70, Cl 3,52, AgCl 44,0.

b) mit Acetonitril als Lösungsmittel

Reaktion analog a). Weiße Kristalle. Ausb.: 29 g; Schmp. 160—161°.



Ber. C 40,81, H 2,79, N 4,20, P 8,26, AgCl 43,9.

Gef. C 40,63, H 3,05, N 3,84, P 8,22, AgCl 43,7.

¹⁵ J. P. Jesson und H. W. Thompson, Spectrochim. Acta **13**, 217 (1958).

¹⁶ G. D. Meakins und R. J. Moss, J. Chem. Soc. [London] **1957**, 993.

c) mit Benzol als Lösungsmittel

Reaktion wie unter a). Kristalle, Ausb.: 14 g (97% d. Th.), Schmp. 183—185°.



Ber. C 45,67, H 3,15, N 3,81, P 8,41, AgCl 38,9.

Gef. C 45,02, H 3,21, N 3,69, P 7,95, AgCl 39,3.

Reaktion von Diphenylphosphinigsäurebromid mit Disilbercyanamid

Reaktion wie unter a). Hellgelbe, kristalline Verbindung. Ausb.: 63,8% d. Th.; Schmp. 190—193°.



Ber. C 33,01, H 2,34, N 2,96, P 6,55, Cl 7,50, AgBr 47,64.

Gef. C 33,08, H 2,29, N 2,96, P 6,49, Cl 7,65, AgBr 47,95.

N,N'-Bis(diphenylphosphinyl)-carbodiimid

9,6 g (0,04 Mole) Diphenylphosphinsäurechlorid wurde mit 5,1 g (0,02 Mole) Disilbercyanamid in 500 ml absol. CH_2Cl_2 bei Raumtemp. 6 Stdn. geschüttelt. Hierauf wurde vom gebildeten AgCl abfiltriert, die Lösung bei möglichst tiefer Temp. vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand bei 0,1 Torr und 30° getrocknet. Das gelbliche Rohprodukt wurde aus wenig CH_2Cl_2 umkristallisiert. 7,3 g weiße Kristalle (82,7% d. Th.), Schmp. 109—110°.

$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$. Ber. C 67,84, H 4,53, N 6,34, P 14,05.

Gef. C 67,82, H 4,69, N 6,47, P 13,74.

Die Verbindung ist in CH_2Cl_2 , Aceton und CHCl_3 unzersetzt löslich; sie ist sehr schwer löslich in CS_2 und CCl_4 , unlöslich in Äther und Petroläther (*P.Ä.*).

N,N'-Bis(diphenylthiophosphinyl)carbodiimida) aus $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ und Ag_2CN_2

10,1 g (0,04 Mole) Diphenylthiophosphinsäurechlorid wurden mit 5,1 g (0,02 Mole) Disilbercyanamid in 250 ml absol. CH_2Cl_2 bei Raumtemp. 100 Stdn. geschüttelt. Nachdem der gebildete Niederschlag durch Filtrieren entfernt worden war, wurde eingedampft und der Rückstand aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{P.Ä.}$ umkristallisiert. Weiße Kristalle, löslich in CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CS_2 , C_6H_5 und Toluol; unlöslich in Aceton, CCl_4 und *P.Ä.* Ausb.: 8,9 g (92,7% d. Th.), Schmp. 95—97°.

$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2\text{P}_2$. Ber. C 63,20, H 4,21, N 5,90, P 13,05.

Gef. C 62,96, H 4,49, N 5,62, P 12,81.

b) aus dem *N,N'*-Bis(diphenylphosphino)carbodiimid—Silberchlorid-Komplex und elementarem Schwefel

Zu einer Suspension von 7,4 g Carbodiimid—AgCl-Komplex in 100 ml sied. CS_2 wurde langsam eine Lösung von 0,5 g Schwefel in 20 ml CS_2 getropft. Anschließend wurde noch weitere 2 Stdn. am Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wurde vom Niederschlag abgetrennt, mit CS_2 gewaschen und dann die vereinigten Filtrate vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{P.Ä.}$ umkristallisiert. Ausb.: 3,07 g (74,5% d. Th.). Die Analyse und der Schmelzpunkt stimmen mit dem Produkt aus a) überein.

Umsetzung des N,N'-Bis(diphenylphosphino)carbodiimid—AgCl-Komplexes mit aceton. H₂O₂-Lösung

3,6 g des Carbodiimid—AgCl-Komplexes wurden in 100 ml Aceton suspendiert und während 30 Min. unter Rühren mit 55 ml 3proz. aceton. H₂O₂-Lösung versetzt. Anschließend wurde noch 30 Min. bei Raumtemp. gerührt und dann 90 Min. zur Zerstörung des H₂O₂-Überschusses gekocht. Nach dem Abtrennen des AgCl-Niederschlages wurde das Filtrat im Vak. eingedampft und der Rückstand aus Methanol mehrmals umkristallisiert; Schmp. 173—175°.

C₂₅H₂₀N₂O₃P₂. Ber. C 65,21, H 4,82, N 6,08, P 13,46.
Gef. C 64,93, H 4,66, N 6,03, P 12,93.

Reaktion von N,N'-Bis(diphenylphosphinyl)carbodiimid mit Wasser

1 g (0,002 Mol) (C₆H₅)₂P(O)—N=C=N—P(O)(C₆H₅)₂ wurde mit 15 ml Wasser versetzt und 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der gebildete Niederschlag abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert; Ausb.: 0,82 g (79% d. Th.), Schmp. 172—175°.

C₂₅H₂₀N₂O₃P₂. Ber. C 65,21, H 4,82, N 6,08, P 13,46.
Gef. C 65,30, H 4,58, N 5,92, P 13,02.

IR-Spektren

Die Infrarotspektren der Substanzen wurden mit einem Doppelfilterspektrographen (Perkin-Elmer 237) als Nujolanreibungen oder KBr-Preßlinge aufgenommen.

Bandentabelle

(Ph₂PN)₂C · x AgCl: 3050 s, 2130 sst, 1590 s, 1580 s, 1480 m, 1440 st, 1305 s, 1260 s, 1180 s, 1100 st, 1070 s, 1025 s, 998 s, 748 st, 730 st, 710 st, 690 st.

[Ph₂P(O)N]₂C: 3060 s, 2160 sst, 1590 s, 1480 s, 1440 st, 1130 s, 1240 st, 1130 st, 1110 m, 1070 s, 1030 s, 1000 s, 948 st, 815 s, 750 st, 730 st, 695 st.

[Ph₂P(S)N]₂C: 3060 s, 2140 sst, 1590 s, 1485 s, 1440 st, 1310 s, 1260 s, 1182 s, 1100 st, 1030 s, 1000 s, 910 s, 755 st, 740 stSch, 730 st, 720 stSch, 690 st.

[Ph₂P(O)NH]₂CO: 3200 m, 3100 m, 3050 m, 1700 m, 1630 s, 1595 m, 1495 m, 1475 st, 1445 st, 1190 st, 1132 st, 1125 st, 820 m, 780 m, 760 m, 735 st, 700 st.