

KATALYTISCHE REAKTIONEN VON 1-OXO-1-ALKOXYPHOSPHOLINEN¹⁾

K. Hunger

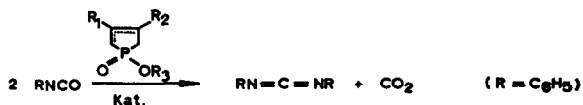
Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft m. b. H.

Schloß Birlinghoven - Siegburg

(Received 21 September 1966)

Es wurde gefunden, daß die verschiedensten 1-Oxo-1-alkoxyphospholine und auch 1-Oxo-1-hydroxy-2-phospholin als Katalysatoren bei der Darstellung von Carbodiimiden aus Isocyanaten wirken²⁾ (Tab. 1).

Tab. 1:



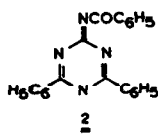
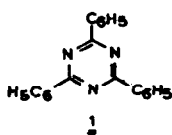
R ₁	R ₂	R ₃	Lage der Doppelbindung	Ausbeute (%) C ₆ H ₅ NCNC ₆ H ₅
H	H	CH ₃	2.3	90.2
H	H	C ₂ H ₅	2.3	92.5
H	H	C ₆ H ₅	2.3	55.0
CH ₃	CH ₃	ClC ₂ H ₄	3.4	63.0
H	H	H	2.3	38.0

Die Reaktion wird im allgemeinen bei erhöhter Temperatur (60-160°C) unter Zusatz einiger Tropfen des entsprechenden Phospholins ausgeführt, wobei jeweils sofortige CO₂-Entwicklung einsetzt. Während aromatisch substituierte Isocyanate ohne Lösungsmittel reagieren, empfiehlt sich bei aliphatischen Isocyanaten die Verwendung eines höhersiedenden Lösungsmittels, wie z. B. Xylol, Cumol oder Dekalin.

Tabelle 2 zeigt die nach dieser Methode mit 1-Oxo-1-äthoxy-2-phospholin (R₁, R₂ = H, R₃ = C₂H₅) als Katalysator dargestellten Carbodiimide RN=C=NR.

Tab. 2:	R	Ausb. (%)	Sdp. /Torr oder Schmp. (°C)
	C ₆ H ₅	92.5	119/o.o7
	p-CH ₃ C ₆ H ₅	83.5	54
	p-NO ₂ C ₆ H ₅	98.5	166
	C ₆ H ₁₁	83.4	32
	n-C ₄ H ₉	47.5	90-95/1
	ClCH ₂ CH ₂	48.0	74/o.1

Einen unterschiedlichen Verlauf nimmt die Reaktion mit Benzoylisocyanat. Bei 160-180°C bildet sich in guter Ausbeute 2.4.6-Triphenyl-s-triazin (1).



1 entsteht offenbar über eine Zwischenstufe, die bei ca. 150°C erhalten, aber nicht rein isoliert

werden konnte. Deren Behandlung mit Wasser oder Salzsäure ergab keine hydrolytische Spaltung, dagegen bewirkte Natronlauge die Bildung von 1 neben CO₂ und Benzoesäure. Auch die Pyrolyse der Intermediärproduktes

bei 230-240°C ergibt 1 als Hauptprodukt. Im Massenspektrum konnte neben 1 nur Tribenzamid (C₆H₅CO)₃N nachgewiesen werden. Bei einer Reaktionstemperatur von 80°C entsteht dagegen das von Campbell und Mitarbeitern³⁾ beschriebene 2,6-Diphenyl-4-benzoylimino-1,3,5-oxadiazin (2), das bereits mit Wasser oder Salzsäure hydrolytisch abgebaut wird.

Referenzen

- 1) IV. Mitteilung über Phospholine
III. Mitteilung s. K. Hunger, F. Korte, Tetrahedron Letters 39, 2855
(1964)
- 2) T. W. Campbell, J. J. Monagle, J. Amer. chem. Soc. 84, 1493 (1962)
T. W. Campbell, J. J. Monagle, V. S. Foldi, J. Amer. chem. Soc.
84, 3673 (1962)
- 3) L. A. Mc Grew, W. Sweeny, T. W. Campbell, V. S. Foldi, J. org.
Chemistry 29, 3002 (1964)