

## SYNTHESEN PHOSPHORORGANISCHER CARBODIIMIDE

Georg Tomaschewski, Bruno Breitfeld und Dieter Zanke

Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin, DDR

(Received in Germany 24 May 1969; received in UK for publication 8 July 1969)

Die Monochloride phosphororganischer Säuren reagieren mit Disilbercyanamid zu Bis-phosphoryl-carbodiimiden <sup>1)</sup>. Unsymmetrisch substituierte phosphororganische Carbodiimide sind durch Umsetzung von phosphororganischen Iso-cyaniddichloriden mit Aminhydrochloriden zugänglich <sup>2)</sup>. Wir fanden, daß sich phosphororganische Carbodiimide auch aus phosphororganischen Thioureiden <sup>3)</sup> herstellen lassen.

Mit Hilfe von frisch gefälltem, getrocknetem Quecksilber(II)-oxid werden die P-Thioureide 1a-h in siedendem abs. Benzol entschwefelt und das entstehende Reaktionswasser mit einem Trockenmittel gebunden <sup>4)</sup>. Als Trockenmittel läßt sich mit ausgezeichnetem Erfolg ein Molsieb (Typ 4 A des VEB Farbenfabrik Wolfen) verwenden. Dagegen erwiesen sich Calciumchlorid und Natriumsulfat als ungeeignet.



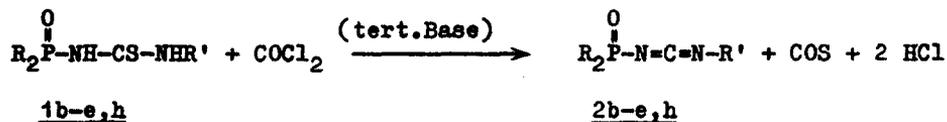
Die Carbodiimide 2a-f lassen sich nicht unzersetzt destillieren. Sie unterliegen bei thermischer Belastung der Homopolymerisation. Mit Wasser reagieren 2a-h zu den entsprechenden Ureiden.

Für alle Verbindungen 2a-h liegen Elementaranalysen vor, die mit den berechneten Werten innerhalb der Fehlergrenzen gut übereinstimmen.

Tabelle

<u>1,2</u>	R	R'	$\nu_{\text{N}=\text{C}=\text{N}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ausbeute (%)
a	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	2205	71
b	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	2185	89
c	$\text{C}_6\text{H}_5$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	2185	85
d	$\text{C}_6\text{H}_5$	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	2175	91
e	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_{11}$	2175	92
f	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	2165	98
g	$\text{OC}_2\text{H}_5$	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	2185	91 ( $\text{Kp.}_{0,2}: 94\text{-}99^\circ$ )
h	$\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_{11}$	2195	87 ( $\text{Kp.}_{0,1}: 110\text{-}116^\circ$ )

Von uns durchgeführte Untersuchungen zeigten weiterhin, daß die Carbodiimide 2b-e,h aus den Thioureiden 1b-e,h auch durch Phosgenierung in Gegenwart geeigneter tert. Basen zugänglich werden.



Bei der Reaktion von 1f mit Phosgen in Gegenwart von tert. Basen bildet sich das Carbodiimid 2f, jedoch entstehen daneben noch Phenylisocyanat und das Diphenylphosphinsäureisothiocyanat.

Über die Synthesen, Eigenschaften und Reaktionen dieser Stoffklasse werden wir an anderer Stelle ausführlicher berichten.

Die IR-Spektren wurden mit einem UR-10 des VEB Carl Zeiss Jena aufgenommen, und zwar in kapillarer Schicht oder abs. Tetrahydrofuran-Lösungen.

#### LITERATUR

- 1) A. Weisz und K. Utvary, Mh. Chem. 99, 2498 (1968)
- 2) G.I. Derkatsch und N.I. Liptuga, J.allg.Chem.(russ.) 36, 461 (1966)
- 3) G. Tomaschewski und D. Zanke, in Vorbereitung
- 4) R. Rotter und E. Schaudy, Mh.Chem. 58, 245 (1931)