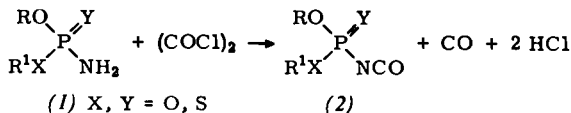


Phosphor(v)-isocyanate

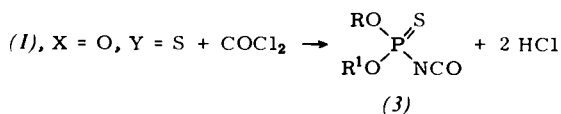
Von L. I. Samaraj, O. I. Kolodjažnij und G. I. Derkatsch^[*]

Vor kurzem berichteten wir^[1] über eine einfache Methode zur Synthese von Phosphor- und Thiophosphorsäure-diester-isocyanaten (2) durch Einwirkung von Oxalsäuredichlorid auf entsprechende Phosphorsäure-diester-amide (1). Die Reaktion führt man in inerten Lösungsmitteln (z.B. CCl₄, Benzol) bei 0 °C durch.



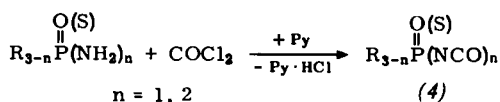
Wir fanden jetzt, daß auch bei Einwirkung von Phosgen auf Thiophosphorsäure-diäylester-amide in siedendem Toluol oder Chlorbenzol Isocyanate (3) entstehen^[2].

Unter gleichen Bedingungen reagieren Phosphorsäure-diäylester-amide nicht. Mit Phosphor- und Thiophosphorsäure-dialkylester-amiden geht die Umsetzung schon bei 0 °C vor sich, die Isocyanate aber werden dabei mit niedrigen Ausbeuten erhalten.



	R	R ¹	Ausb. (%)	Kp (°C/Torr)	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Lit.
(3a)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	50	130–134/0,09 Fp = 49–51 °C	—	—	[1]
(3b)	C ₆ H ₅	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	53	127–129/0,07	1,5688	1,2388	—
(3c)	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	50	137–138/0,07	1,5645	—	[1]

Schließlich haben wir bei der Reaktion der Phosphor(v)-amide mit Phosgen organische Basen (Pyridin, Triäthylamin) als HCl-Acceptoren verwendet. Diese Reaktion – in inertem wasserfreiem Medium bei tiefer Temperatur – eignet sich zur Darstellung verschiedenartiger Phosphor(v)-isocyanate.



(4)	Ausb. (%)	Kp (°C/Torr)	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰
(CH ₃ O) ₂ P(S)NCO	75	58–59/8	1,4718	1,2706
(C ₂ H ₅ O) ₂ P(O)NCO	73	91–93/14	1,4175	1,1820
(C ₆ H ₅ O) ₂ P(O)NCO [3]	80	140/0,1	1,5450	—
(C ₆ H ₅ O) ₂ P(S)NCO	45	85/0,8	1,5640	1,3562
ClCH ₂ (<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ O)P(O)NCO	71	126/0,25	1,5294	1,3273

Durch Umsetzung der Phosphor(v)-isocyanate mit Aminen, Alkoholen und Thiolen erhält man substituierte Harnstoffe, Urethane bzw. Thiourethane.

Alle neuen Verbindungen lieferten richtige Ergebnisse der Elementaranalysen sowie passende IR-Spektren.

Eingegangen am 22. April 1968 [Z 780]

[*] L. I. Samaraj, O. I. Kolodjažnij und Prof. Dr. G. I. Derkatsch
Institut für Organische Chemie der Ukrainischen Akademie der Wissenschaften
Kiev – 30 (UdSSR), Str. Vladimirska 55

[1] L. I. Samaraj u. G. I. Derkatsch, *Ž. obšč. Chim.* 36, 1433 (1966).

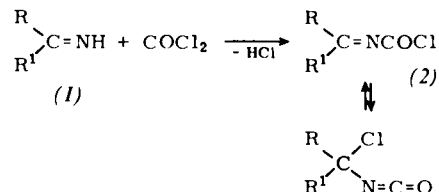
[2] UdSSR-Pat. N III 6305/23 (1967).

[3] A. V. Kirsanov u. I. N. Žmurova, *Ž. obšč. Chim.* 27, 1002 (1957).

α-Halogenalkyl-isocyanate

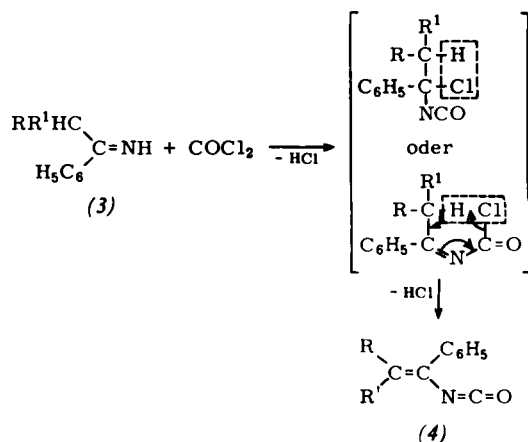
Von L. I. Samaraj, O. W. Wischnewskij und G. I. Derkatsch^[*]

Bei unseren Untersuchungen über organische Isocyanate^[1] fanden wir, daß die Ketimine (1) mit Phosgen (100–110 °C, in inerten Lösungsmitteln) oder Oxalsäuredichlorid (50 bis 60 °C) in der Regel zu *N*-Chlorcarbonyl-ketiminen (2) reagieren (vgl. [2]).



	R	R ¹	Ausb. %	Kp (°C/Torr)	Fp (°C)	n _D ²⁰
(2a)	tert.-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	85	118/9	—	1,5243
(2b)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	87	135/0,1	42–45	—
(2c)	C ₆ H ₅	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	75	141/0,06	—	1,6170
(2d)	C ₆ H ₅	α-C ₁₀ H ₇	80	183/0,05	73–75	—

Unter gleichen Bedingungen erhält man aus den Ketiminen (3) und Phosgen dagegen die Alkenyl-isocyanate (4). Dabei bilden sich als Zwischenstufen wahrscheinlich α-Chloralkyl-isocyanate.



	R	R ¹	Ausb. (%)	Kp (°C/Torr)	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰
(4a)	H	<i>n</i> -C ₃ H ₇	70	115–117/7	1,5420	1,0767
(4b)	CH ₃	CH ₃	75	97–98/8	1,5455	1,0373

Bis-ketimine reagieren mit Phosgen zu Bis-isocyanaten.

Die Umsetzung des Ketimins (3), R = H, R¹ = *n*-C₃H₇, mit Oxalsäuredichlorid führt zum 2-Pyrrolin-4,5-dion (5), dunkelrote Prismen, Fp = 143–144 °C aus Benzol, 49% Ausbeute.