

# DIE THERMOLYSE VON N-ALKOXYCARBONYL-PHOSPHINIMIDEN. EINE NEUE PHOSGENFREIE ISOCYANAT-SYNTHESE

H.-J. NICLAS und D. MARTIN

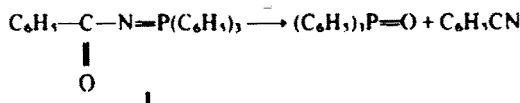
Zentralinstitut für Organische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, DDR-1199 Berlin, Rudower Chausse 5, G.D.R.

(Received in Germany 10 May 1977; Received in the UK for publication 1 October 1977)

**Zusammenfassung**—Die Thermolyse von N-Alkoxy carbonyl-phosphinimiden  $X_2P=N-CO-OR$  ( $X = Ar.$ , n-Bu) und N-Alkoxy carbonyl-phosphorsäure-esterimiden ( $X = Et(O), PhO$ ) liefert bei 120 bis 280° Alkylisocyanate und Alkyl-isocyanurate in Ausbeuten von 20 bis 62 bzw. 15 bis 26%. Die Untersuchung der Nebenprodukte dieser Reaktion wird beschrieben.

**Abstract**—The thermolysis of N-alkoxycarbonyl-phosphinimides  $X_2P=N-CO-OR$  ( $X = Ar.$ , n-Bu) and N-alkoxy-carbonyl-phosphorimidates ( $X = Et(O), PhO$ ) gives alkylisocyanates and alkylisocyanurates at 120°–280° in yields of 20–62 resp. 15–26%. The identification of the by-products of this reaction is described.

Nach Staudinger<sup>1</sup> führt die Thermolyse von N-Benzoyl-triphenylphosphinimid (1) zu Triphenylphosphinoxid und Benzonitril.



Diese Methode ist mehrfach mit Erfolg zur Nitriddarstellung verwendet worden.<sup>2,3</sup> N-Acyl-phosphorsäuretriesterimide liefern in Gegenwart von trockenem Chlorwasserstoff bereits bei Raumtemperatur Nitride.<sup>4,5</sup>

In der vorliegenden Arbeit wird über Versuche berichtet, dieses Syntheseprinzip zur Darstellung von Alkylisocyanaten und Alkylisocyanuraten zu verwenden. Hierfür schien uns die Thermolyse von Verbindungen des Typs 2 geeignet. Wir fanden, dass N-Alkoxy carbonyl-phosphinimide (2a–b) und N-Alkoxy carbonyl-phosphorsäuretriesterimide (2i, j) beim Erhitzen auf 120–280° unter Abspaltung von Phosphinoxiden bzw. Phosphorsäureestern Alkylisocyanate liefern. Unter den Reaktionsbedingungen findet teilweise eine Trimerisierung der Alkylisocyanate zu den entsprechenden Trialkylisocyanuraten 5 statt.

Die Alkylisocyanate destillieren unter den Reaktionsbedingungen über und können durch Kondensation in einer gut gekühlten Vorlage und nach anschließender Destillation in hoher Reinheit gewonnen werden. Als höhersiedende Fraktion erhält man die entsprechenden Isocyanurate 5 und als Destillationsrückstand bei 2a–h Triphenylphosphinoxid bzw. Tributylphosphinoxid. Der bei der Thermolyse des Phosphorsäureesterimids 2i anfallende Phosphorsäure-triäthylester wurde gaschromatographisch nachgewiesen.

Durch Anlegen eines schwachen und dem Siedepunkt der Alkylisocyanate angepassten Vakuums kann die Abtrennung erleichtert und die Thermolyse nach 20 min. beendet werden. Dabei empfiehlt es sich, die Phosphinimide 2 allmählich in einen evakuierten und auf die Zersetzungstemperatur erwärmten Destillationskolben einzutragen. Die Ausbeuten der Alkylisocyanate und Alkylisocyanurate erreichen so 20 bis 62% bzw. 15 bis 26% (Tabelle 1). Die Bildung der Alkylisocyanate verläuft vermutlich nach einer Quasi-Wittig-Reaktion (vgl.<sup>2,3</sup>) über 3 und die intermediär entstehenden Alkylcyanate 4, die schnell zu den Alkylisocyanaten isomerisieren.<sup>6</sup>

Von den Ausgangsverbindungen 2 sind unseres Wissens bisher nur 2a, b' und 2i, j<sup>a</sup> beschrieben. Die

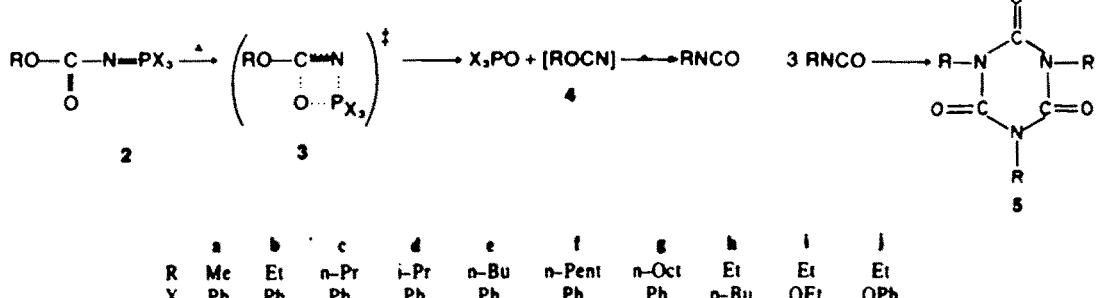


Tabelle 1. Dargestellte Alkylisocyanate und Alkylisocyanurate

R	RNCO <sup>a</sup>		(RNCO) <sup>b</sup>		Selektivität [%]
	Ausb. [%]	Kp. <sub>10</sub> [°C]	Ausb. [%]	Kp. <sub>4</sub> [°C]	
Me	52	43-45	18	105	70
Et	51	60-61	26	106	77
Et	26 <sup>c</sup>	—	—	—	—
Et	56 <sup>d</sup>	60	20	—	—
Et	62 <sup>e</sup>	60	—	—	—
n-Pr	58	88	26	136	84
i-Pr	20	68-69	—	—	—
n-Bu	55	114	15	162	70
n-Pent	47	136-37	17	186	64
n-Oct	42	Kp. <sub>10</sub> 94-95	19	257	61

<sup>a</sup>Die Isocyanate wurden als N-Alkyl-N'-phenyl-isocarbonstoffe charakterisiert (l.c.).<sup>b</sup>Die Ausbeuten an (RNCO), wurden gaschromatographisch ermittelt (10% SE-52 auf Chromosorb, Säulentemp. 220°, 1m × 4mm (innen), Trägergas H<sub>2</sub>; 0.8 kp/cm<sup>2</sup>, WLD). Die Vergleichssubstanzen wurden nach l.c.<sup>10</sup> dargestellt.<sup>c</sup>aus 2b bei 270-280°.<sup>d</sup>aus 2d bei 150-220°.<sup>e</sup>aus 2j bei 120-220°.

von uns synthetisierten N-Alkoxy carbonyl-phosphinimide 2c-h sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

#### Nebenreaktionen

Durch genaue gaschromatographische Analyse haben wir am Beispiel der Zersetzung von N-Äthoxy carbonyl-triphenylphosphinimid (2a), die eine Selektivität von 77% aufweist, versucht, die möglichen Konkurrenzreaktionen aufzuklären. Es wurden die in Tabelle 3 aufgeführten Reaktionsprodukte in einer Gesamtausbeute von ca. 23% identifiziert. Der mögliche Bildungsmechanismus ist in Schema 1 angedeutet.

Eine Konkurrenzreaktion beginnt mit einer Esterpyrolyse des Ausgangsproduktes 2a, nachgewiesen durch die Äthylenbildung. Das verbleibende N-Hydroxy carbonyl-triphenylphosphinimid 6 zerfällt sehr leicht weiter in CO<sub>2</sub> und Triphenylphosphinimid bzw.

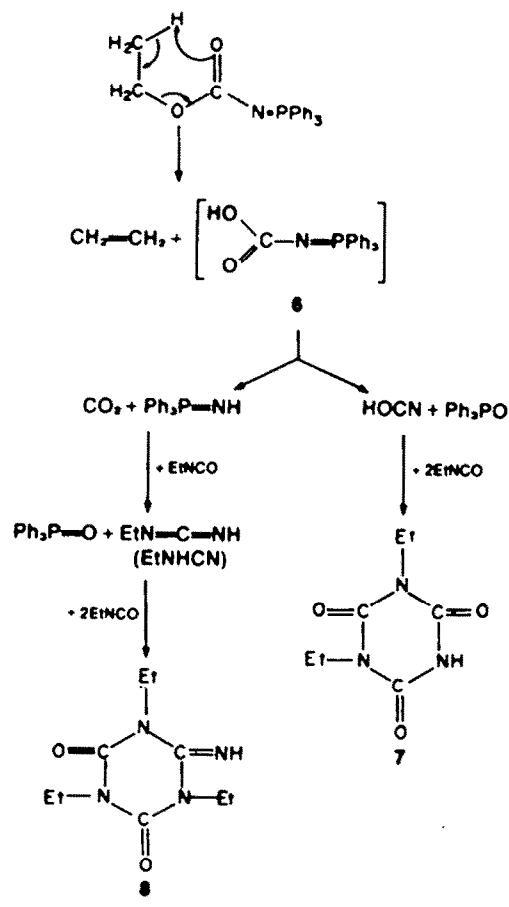


Tabelle 2. Dargestellte N-Alkoxy carbonyl-phosphinimide

2	Ausb. [%]	Schmp. [°C] <sup>a</sup>	Analysen P <sub>ber./gef.</sub>		
a	76	135-38 <sup>b</sup>	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>2</sub> P (335,4)	9.26/9.28	
b	91	136-38 <sup>c</sup>	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>2</sub> P (349,4)	8.89/8.85	
c	50	89-90 <sup>d</sup>	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>2</sub> P (363,4)	8.55/8.50	
d	78	134-35	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>2</sub> P (363,4)	8.55/8.54	
e	61	68-70 <sup>e</sup>	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>2</sub> P (377,4)	8.23/8.11	
f	85	Öl <sup>f</sup>	C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> NO <sub>2</sub> P (391,4)	—	
g	88	Öl <sup>f</sup>	C <sub>27</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>2</sub> P (433,5)	—	
h	72	Öl <sup>f</sup>	C <sub>19</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>2</sub> P (289,4)	—	

<sup>a</sup>aus Äthanol/Wasser.<sup>b</sup>F = 136-37°, l.c.<sup>1</sup><sup>c</sup>F = 135-36°, l.c.<sup>1</sup><sup>d</sup>aus Äther/Petroläther.<sup>e</sup>Die Identifizierung erfolgte durch NMR-Spektroskopie (Vergleich der integralen Intensitäten).

Triphenylphosphinoxid und Cyansäure. Das Triphenylphosphinimid reagiert mit bereits gebildetem Isocyanat zum Äthylcyanamid, das ebenso wie die Cyansäure als Cycloadditionsprodukt 7 und 8 von Isocyanat abgefangen wird.

Ein zweiter Typ von Konkurrenzreaktionen beruht auf Umsetzungen von noch nicht verbrauchtem Ausgangs-

Tabelle 3. Produktbilanz und Identitätsbeweise für die bei der  $C_2H_5NCO$ -Darstellung auftretenden Nebenprodukte

Neben- produkt	Ausb. [%]	Identitätsbeweis
CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	1,5	GC-Vergleich <sup>b</sup>
CO <sub>2</sub>	~3,0	GC-Vergleich <sup>b</sup>
7	<0,5	GC-Vergleich <sup>b</sup>
8	2,1	M <sup>+</sup> : 212; Hydrolyse mit 2n HCl führt zu (EtNCO) <sub>2</sub> <sup>d</sup>
9	3,5	M <sup>+</sup> : 142; IR (Film): νCO 1750, νCN 2230/cm; NMR (CCl <sub>4</sub> ): δ = 4,28 (qu, OCH <sub>2</sub> ), 3,55 (qu, NCH <sub>2</sub> ), 1,37 (t, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 1,33 (t, NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), im Verhältnis 1:1
10	4,2	M <sup>+</sup> : 117; GC-Vergleich <sup>b</sup> mit authentischem Material; IR (Film): νCO 1705/cm; NMR (CCl <sub>4</sub> ): δ = 4,03 (qu, OCH <sub>2</sub> ), 3,15 (p, NCH <sub>2</sub> ), 4,75 (s, NH), 1, 20 (t, OCH <sub>3</sub> ), 1,12 (t, NCH <sub>2</sub> ), im Verhältnis 1:1
11	4,2	M <sup>+</sup> : 189; GC-Vergleich <sup>b</sup> mit authentischem Material; IR (Film): νCO 1750/cm; NMR (CCl <sub>4</sub> ): δ = 4,22 (qu, OCH <sub>2</sub> ), 3,68 (qu, NCH <sub>2</sub> ), 1,32 (t, OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 1,17 (t, NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), im Verhältnis 2:1
12	0,7	IR (Film): νNCN 2130/cm; GC-Vergleich <sup>b</sup> mit authentischem Material N-C≡N-).
13	3,3	M <sup>+</sup> : 240; NMR (CCl <sub>4</sub> ): δ = 3,88 (qu, CH <sub>2</sub> -N-C≡N-), 3,80 (qu, CH <sub>2</sub> -N-CO-), 3,48 (qu,     C≡N-CH <sub>2</sub> -), im Verhältnis 2:1:1, 1,18 u. 1,22 (t, überlagert)

\*Die Ausbauten sind auf FINCO bezogen.

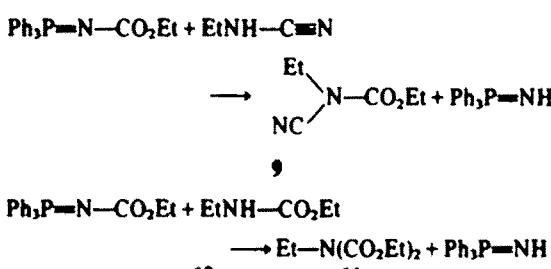
\* Die Ausbeuten sind auf EINCO bezogen.  
 \* 5m, 20% HMPT auf Porolith, Säulentemp. 20.5°, Trägergas Helium; 50 ml/min, WLD 20 m A, Detektorspektrometer

Temperatur: 50 ml/min., WLD, 20 mA Detektorstrom.  
1 m, 10% SE-52 auf Chromosorb, Säulentemp. 220°.

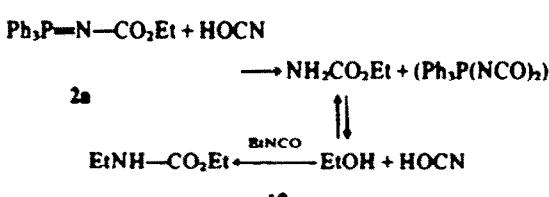
• I.C. •  
H = 100% SE (2 auf Chemnitz, Stuttgart, 1993)

1 m, 10% SE-32 auf C

material, wie die Bildung von N-Äthyl-N-cyan-carbamidsäureäthylester **9** und N-äthoxycarbonyl-N-Äthyl-carbamidsäureester **11** zeigt.



Der N-Äthyl-carbamidsäureäthylester **10** wird vermutlich über eine protolytische Zersetzung von Ausgangsmaterial entstehen:

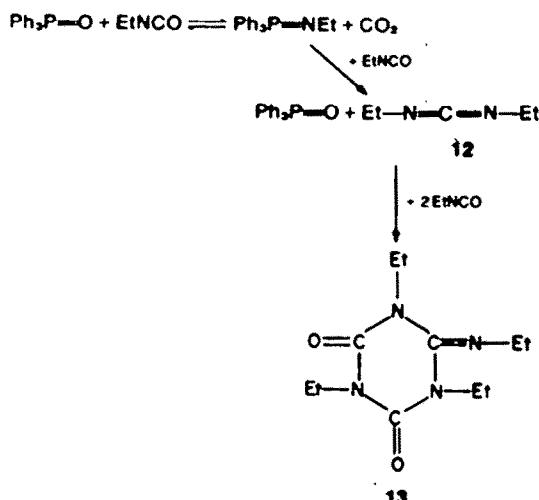


Der Ablauf dieser Reaktionen lässt sich durch folgende Modellversuche belegen:

(1) Leitet man HCl oder HOCl in eine benzolische Lösung von 2a ein, so lässt sich bereits nach 10 min. Carbamidsäure-äthylester gaschromatographisch nachweisen.

(2) Durch 30 mi. Erhitzen von 2a mit N-Äthyl-carbamidsäure-äthylester auf 250° wird 11 gebildet.

Schliesslich kann das im Verlauf der Reaktion entstehende Triphenylphosphinoxid mit Äthylisocyanat Diäthylcarbodiimid 12 bilden,<sup>11</sup> das seinerseits mit Äthylisocyanat zum Heterocyclus 13 cyclisiert (vgl.<sup>12</sup>). Der Ablauf dieser Reaktion konnte durch 2ständiges Erhitzen von Triphenyl-phosphinoxid und Äthylisocyanat auf 250° bestätigt werden.



ANSWER

Für die instrumentalanalytischen Untersuchungen wurden folgende Geräte verwendet: IR: Infracord 137 (NaCl) von Perkin-Elmer; NMR: Analytical NMR-Spektrometer Varian A-60 A; MS: CH 6 Massenspektrometer der Varian Mat G.m.b.H., bei 70 bzw. 20 eV, Ionquelle 200°; GC: Gaschromatograph GCHe 18.3 (Varian Chromatap).

Die N-Alkoxykarbonyl-phosphinimide 2e-k wurden analog zu den bekannten Vorschriften für 2a, b aus Triphenyl- bzw. Tri-n-butyl-phosphin und den entsprechenden Azido-ameisen-säure-alkylestern<sup>13,14</sup> dargestellt (vgl.<sup>1,14</sup> S. Tabelle 2). Die Phosphor-säureesterimide 2f und 2l<sup>1</sup> wurden nach Lit.<sup>8</sup> synthetisiert.

### Darstellung des Alkylisocyanats und Alkylisocyanumats

**Thermolyse von 2a-h (allgemeine Vorschrift).** 0,1 Mol N-Alkoxy carbonyl-phosphinimid 2a-h werden i. Vak. bei 15-90 Torr (entsprechend dem Sdp. des Alkylisocyanats) in einer einfachen Destillationsapparatur durch Erhitzen auf 270-280° thermisch zersetzt. Dabei empfiehlt es sich, als Thermolysegefäß einen Zweihalskolben zu verwenden, der über einem Krummen mit einem weiteren Kolben—als Vorratsgefäß für die Phosphinimide—verbunden ist. Die Phosphinimide können so allmählich in den evakuierten und auf die Zersetzungstemperatur erwärmten Destillationskolben eingetragen werden. Die Thermolyse ist nach 20 min. beendet. Das dabei entstehende Alkylisocyanat wird in einer gut gekühlten Vorlage kondensiert. Durch anschließende Destillation des Kondensats bei Normaldruck werden 20 bis 62% reines Alkylisocyanat erhalten (s. Tabelle 1). Aus dem Destillationserfolgstand können bei 4 Torr 15 bis 26% (bezogen auf Alkylisocyanat) Isocyanuratreträkylester gewonnen werden. Der Thermolyserückstand enthält 96 bis 98% Triphenyl- bzw. Tri-*n*-butyl-phosphinoxid. Die Identifizierung der Phosphinoxide erfolgte gaschromatographisch (im 10% SE-52 auf Chromosorb, 300 bzw. 220°) durch Vergleich mit authentischem Material.<sup>12</sup>

*Thermolyse der N-Alkoxycarbonyl-phosphorsäuretriesterimide*  
*21, j. 0.1 Mol 21 bzw. 2j werden bei Normaldruck durch Erhitzen auf 150 bis 220° thermisch zersetzt. Die Thermolyse ist nach 20 min. beendet. Das dabei entstehende Äthylisocyanat destilliert in hoher Reinheit (Sdp. 60°) mit einer Ausbeute von 3,95 g (56%) bzw. 4,40 g (62%) über. Auf Grund einer gaschromatographischen Analyse (im 10% SE-52 auf Chromosorb, 200°) enthält der Thermolyserückstand von 21 etwa 20% Isocyanursäuretriaethyl-ester und 70% Phosphorsäure-triaethyl-ester.*

*Identifizierung der Nebenprodukte.* Die Nebenprodukte 9 bis 12 wurden nach Abdestillieren von Äthylisocyanat durch präparative Gaschromatographie getrennt (Varian Aerograph, Modell 713, 5m × 6mm (innen), 15% SE-52 auf Kieselgur, 150°, Trägergas: Argon) und instrumentalanalytisch untersucht. In einem Parallelversuch wurde 2a bei Normaldruck thermisch zersetzt, das dabei entstehende Äthylen und CO<sub>2</sub> aufgefangen und gaschromatographisch identifiziert. Die Untersuchung der hochsiedenden Fraktion (7, 8, 13) erfolgte hauptsächlich mittels GC/MS-Kopplung (s. Tabelle 3).

**Dankesagungen**—Bei den experimentellen Arbeiten wurden wir von Frau W. Gleitz und Fräulein K. Neumann unterstützt, denen auch an dieser Stelle gedankt sei. Für die Aufnahme und Interpretation der NMR- und Massenspektren danken wir den Herren Dr. G. Lehmann und Dr. E. Gründemann.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup>H. Staudinger und E. Hauser, *Helv. Chim. Acta* **4**, 861 (1921).
- <sup>2</sup>A. W. Johnson, *Ylid Chemistry*, Academic Press, New York (1966); und dort zit. Lit.
- <sup>3</sup>G. Singh und H. Zimmer, *Organometal. Chem. Rev.* **2**, 279 (1967); und dort zit. Lit.
- <sup>4</sup>A. V. Kirsanov, *Izv. Akad. Nauk SSSR* 646 (1954).
- <sup>5</sup>A. V. Kirsanov, G. I. Derkač und R. G. Makitra, *Z. Obšč. Chim.* **28**, 1227 (1958).
- <sup>6</sup>D. Martin, H.-J. Niclas und D. Habisch, *Liebigs Ann. Chem.* **727**, 10 (1969).
- <sup>7</sup>G. I. Derkač, E. S. Gubnickaja, L. I. Samarij und V. A. Šokol, *Z. Obšč. Chim.* **33**, 557 (1963).
- <sup>8</sup>V. A. Šokol, N. V. Michajlučenko und G. I. Derkač, *Ibid.* **38**, 337 (1968).
- <sup>9</sup>J. W. Boehmer, *Recueil Trav. Chim. Pays-Bas* **55**, 379 (1936).
- <sup>10</sup>K. Fukui, F. Tanimoto und H. Kitano, *Bull. Chem. Soc. Japan* **38**, 1586 (1965).
- <sup>11</sup>J. J. Monagle, *J. Org. Chem.* **27**, 3851 (1962).
- <sup>12</sup>R. Richter und H. Ulrich, *Tetrahedron Letters*, 1875 (1974).
- <sup>13</sup>R. J. Cotter und W. F. Beach, *J. Org. Chem.* **29**, 751 (1964).
- <sup>14</sup>W. Wiegribé und H. Bock, *Chem. Ber.* **101**, 1414 (1968).
- <sup>15</sup>A. W. Hofmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **18**, 2788 (1885).
- <sup>16</sup>L. G. R. Tompkins und E. F. Degering, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2616 (1947).