

N-Diphenylphosphinyl-harnstoffe

Von

K. Utvary, E. Freundlinger und V. Gutmann

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 2 Abbildungen

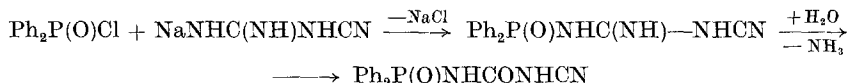
(Eingegangen am 16. Dezember 1965)

Diphenylphosphinsäureisocyanat reagiert mit primären und sekundären Aminen zu N-Diphenylphosphinyl-harnstoffen. Darstellung, Eigenschaften und IR-Spektren von 22 solchen Harnstoffen werden beschrieben.

Diphenylphosphinic isocyanate reacts with primary and secondary amines to N-diphenylphosphinic ureas. Synthesis, properties and IR-spectra of 22 such ureas are described.

1. Darstellung und Eigenschaften

N-Diphenylphosphinyl-harnstoffe sind kaum bekannt. *Kreutzkamp* und *Schindler*¹ erhielten den N-Cyan-N'-diphenylphosphinyl-harnstoff $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHCONHCN}$ aus dem Natriumsalz des Dicyandiamides und Diphenylphosphinsäurechlorid durch nachfolgende Verseifung des Guanidins:



Einfacher gelangt man zu den entsprechenden N-Alkyl- oder N-Aryl-harnstoffen durch Umsetzung des Diphenylphosphinsäureisocyanates^{2, 3} mit Aminen in einem inerten Lösungsmittel:

¹ N. *Kreutzkamp* und H. *Schindler*, Arch. Pharm. **293**, 296 (1960).

² K. *Utvary* und R. *Hagenauer*, Mh. Chem. **94**, 797 (1963).

³ I. C. *Popoff* und B. J. *D'Jorio*, U. S. Dept. Com. Office of Naval Res., Techn. Rep. 27; Polymer Letters **1**, 245 (1963).



Auf diesem Wege stellte *Hopkins*⁴ N-n-Butyl-N'-diphenylphosphinyl- und N-Phenyl-N'-diphenylphosphinyl-harnstoff dar. Nach dieser Methode haben wir Ammoniak, primäre und sekundäre Monoamine mit Diphenylphosphinsäureisocyanat $\text{Ph}_2\text{P(O)NCO}$ in absolutem Benzol zu den Harnstoffverbindungen (Tab. 1) umgesetzt:

Tabelle 1. Harnstoffverbindungen aus $\text{Ph}_2\text{P(O)NCO} + \text{R}_1\text{R}_2\text{NH}$

Nr.	R ₁	R ₂	Schmp., °C	Ausb., % d. Th.
1	H	H	185—192	90
2	H	n-C ₃ H ₇	195—200	90
3	H	i-C ₃ H ₇	170—177	75
4	H	n-C ₄ H ₉	193—195	97
5	H	sec.-C ₄ H ₉	170—175	99
6	H	tert.-C ₄ H ₉	180—188	82
7	H	n-C ₅ H ₁₁	182—185	95
8	H	CN	138—141	96
9	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	125—130	93
10	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	255—258	55
11	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	117—120	58
12	H	C ₆ H ₅	193—195	98
13	H	o-C ₆ H ₄ CH ₃	188—193	60
14	H	m-C ₆ H ₄ CH ₃	195—198	92
15	H	p-C ₆ H ₄ CH ₃	185—190	98
16	H	CH ₂ C ₆ H ₅	210—212	95
17	H	2-C ₅ H ₄ N	170—180	62
18	H	4-C ₅ H ₄ N	182—186	98
19	H	NHC ₆ H ₅	195—205	95
20	H	P(O)Ph ₂	178—179	45
21	H	C ₆ F ₅	157—160	70
22	H	p-C ₆ H ₄ Cl	205—210	90

Das Schema auf S. 350 zeigt drei neu erarbeitete Darstellungsverfahren (Methode 2, 3, 4).

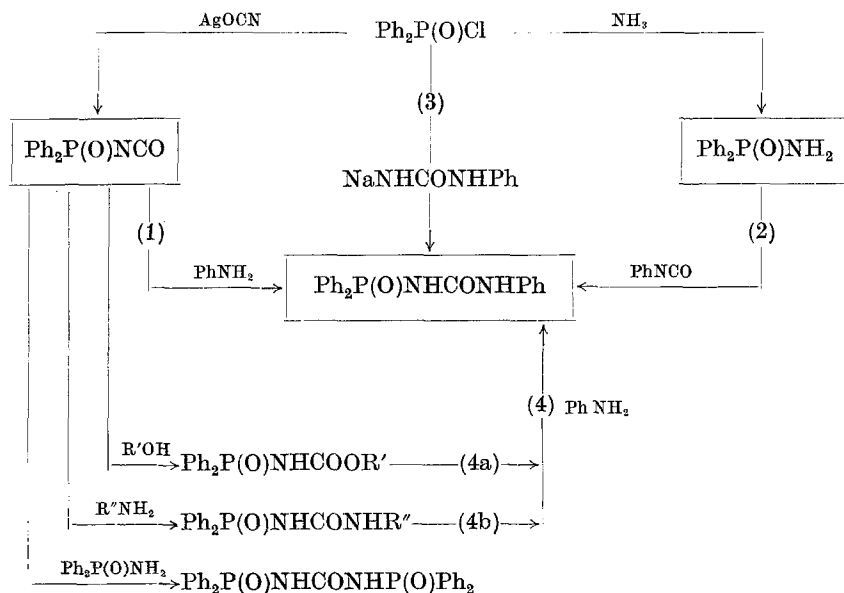
Über das Diphenylphosphinsäureisocyanat (Meth. 1) lassen sich nur solche Harnstoffe herstellen, die an dem dem Phosphor benachbarten Stickstoff ein H-Atom tragen, $\text{Ph}_2\text{P(O)NHCONR}_1\text{R}_2$; $\text{R}_1\text{R}_2 = \text{H}$, Alkyl-, Aryl- oder $\text{Ph}_2\text{P(O)}$ -Gruppe.

Der Syntheseweg 2:

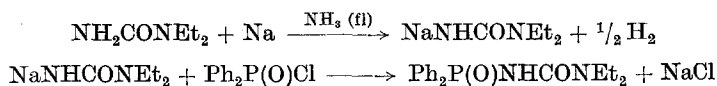


⁴ *Th. R. Hopkins*, U. S. Pat. 3 136 801 (Cl. 260—455); Chem. Abstr. **61**, 5692 (1964).

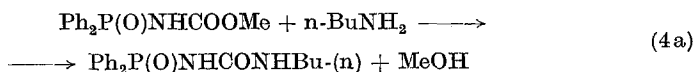
ist auf Harnstoffe beschränkt, die an beiden N-Atomen mindestens je 1 H-Atom haben, denn ein substituiertes Diphenylphosphinsäureamid, z. B. das Anilid, gibt mit Phenylisocyanat bei 160° keine Reaktion.



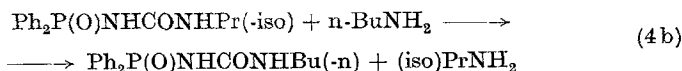
Methode 3 eignet sich besonders zur Darstellung unsymmetrisch substituierter Harnstoffe der allgemeinen Form $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHCONR}_2$, weil N,N-Dialkylharnstoffe in flüssigem Ammoniak leicht metallierbar sind:



Die Umsetzung eines Carbamates geht prinzipiell mit jedem Amin (Überschuß des Amins als Lösungsmittel)



während die Umaminierung von Harnstoffen nur mit einem Amin stärkerer Basizität gelingt:



Die Harnstoffe sind weiß, gut kristallisierbar und werden durch alkoholische Salzsäure in $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ und Harnstoffhydrochlorid gespalten.

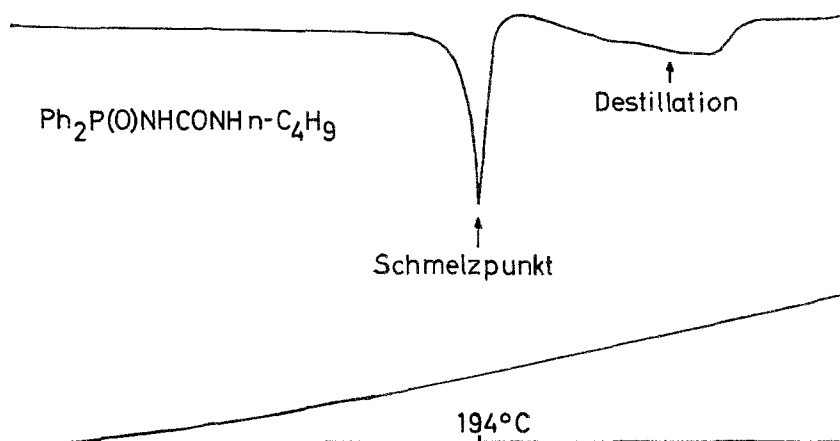


Abb. 1. Thermoanalytisches Verhalten von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHCONH}\text{Bu-n}$ (4)

Thermisch sind sie bis zum Schmelzpunkt stabil, oberhalb dessen thermoanalytisch im Vakuum nur eine langsame Destillation feststellbar ist (Abb. 1).

Tabelle 2. NH-Valenzschwingungen einiger Harnstoffe (die fetten Zahlen bezeichnen die in Tabelle 1 charakterisierten Verbindungen)

1	2	3	4	7	9	11	16	
3370 m	3340 st	3320 m	3310 st	3320 st	—	—	3305 st	
—	3250 m S	3230 m	3265 m S	—	—	3230 st	3200 w	
3150 m B	3160 st	3175 m	3160 sst	3170 sst	3140 st	3110 m	3150 w	
12	13	14	15	18	19	20	21	8
3335 m	3370 m	3330 mS	—	—	—	—	—	—
3290 m	—	3290 m	—	3290 m	3270 m	—	—	—
3200 m	—	3250 mS	3200 m	3240 m	—	3200 m	3210 m	—
3140 m	3150 mS	3200 mS	3165 m	3135 m	—	3100 m	—	3170 st B.
		3150 mS						

w = schwach; m = mittel; st = stark; sst = sehr stark; S = Schulter; B = breite Bande.

2. IR-Spektren

Unsubstituierte Amide und Harnstoffe mit der Gruppierung $-\text{CO}-\text{NH}_2$ zeigen im festen Zustand im Bereich $3400-3100\text{ cm}^{-1}$ zwei Banden, die den symmetrischen und unsymmetrischen NH_2 -Valenz-

schwingungen zugeschrieben werden⁵. Die entsprechenden Frequenzen für $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHCONH}_2$ liegen bei 3370 cm^{-1} und 3150 cm^{-1} und sind

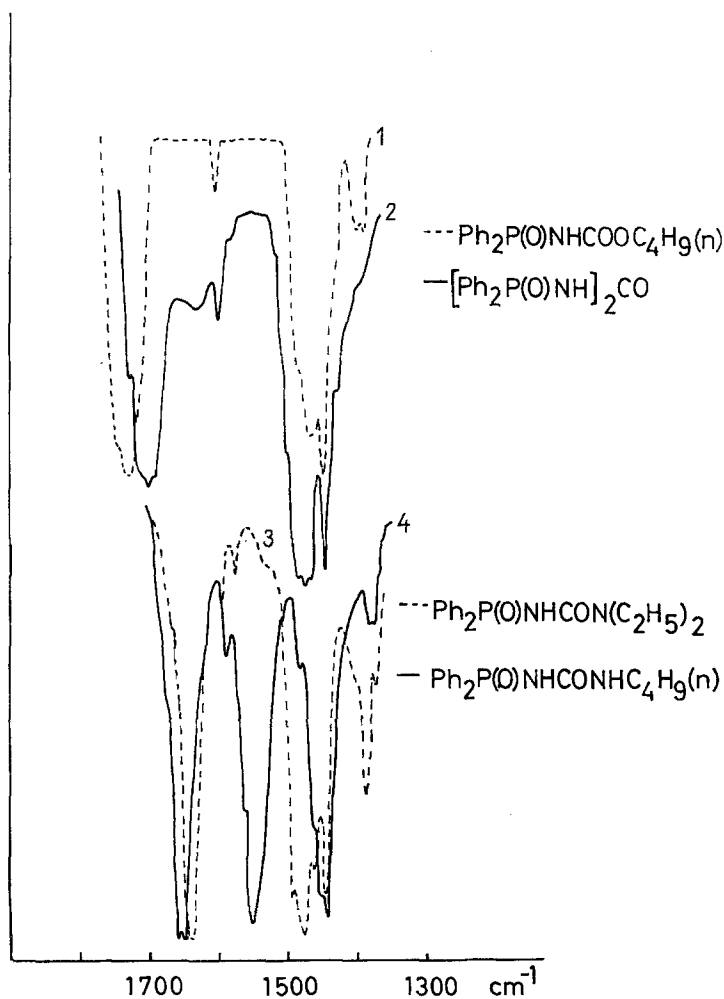


Abb. 2. Infrarotspektren der Verbindungen

- (1) $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHCOOBu}(\text{n})$ (23)
- (2) $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NH}]_2\text{CO}$ (20)
- (3) $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHCONEt}_2$ (9) und
- (4) $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHCONHBu}(\text{n})$ (4)

sehr breit (Wasserstoffbrücken). Die Amidbanden I und II werden normalerweise als Dublette nahe 1655 und 1630 cm^{-1} gefunden und entsprechen der $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung und der NH_2 -Deformations-

⁵ R. E. Richards und H. W. Thompson, J. Chem. Soc. [London] 1947, 1248.

frequenz⁵. In $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHCONH}_2$ treten diese Absorptionen bei 1685 und 1655 cm^{-1} auf.

Für die N,N'-substituierten Harnstoffe liegt die NH-Valenzschwingung nahe 3300 cm^{-1} . Eine schwächere Bande bei 3100 cm^{-1} wird als Oberschwingung der Absorption bei 1550 cm^{-1} angesehen⁶. Für die (N-Diphenylphosphinyl)-harnstoffe treten in diesem Gebiet 1 bis 5 Banden auf (Tab. 2), die durch die vermehrten Assoziationsmöglichkeiten der NH-Gruppen (mit $\text{C}=\text{O}$ und $\text{P}=\text{O}$) erklärbar sind. Ob die Bande bei 3140 bis 3170 cm^{-1} die Oberschwingung der 1550 cm^{-1} -Absorption ist, scheint zweifelhaft, da in einer Verbindung wie $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHCONEt}_2$ nur eine Bande bei 3140 cm^{-1} auftritt, die der an die $\text{P}=\text{O}$ -Gruppe (Tab. 2) assoziierten N—H-Valenzschwingung entspricht, während gleichzeitig die Amidbande II (bei etwa 1550 cm^{-1}) fehlt. Die Amidbande I, die für Harnstoffe im Gebiet 1700 bis 1650 cm^{-1} zu erwarten ist, findet man zwischen 1630 bis 1710 cm^{-1} . In diesem Gebiet treten zwei weitere Banden auf, deren exakte Zuordnung nicht möglich ist.

Im Gegensatz dazu ist die Amidbande II zwischen 1560 und 1525 cm^{-1} meist leicht zu erkennen. In Harnstoffen, die das Verhältnis $\text{P}=\text{O}/\text{NH} = 1:1$ nicht überschreiten, fehlt die Amidbande II im Gebiet um 1550 cm^{-1} (Abb. 2). Nur Verbindung **4** zeigt die Amidbande II an der gewohnten Stelle (1550 cm^{-1}). Die Verbindungen **9**, **20** und **23** haben in diesem Gebiet keine Absorption mittlerer bis starker Intensität. Dafür zeigt Verbindung **20** bei 1475 cm^{-1} eine intensive Absorption, die auch in Harnstoffen auftritt, welche die Amidbande II bei etwa 1550 cm^{-1} aufweisen.

Experimenteller Teil

Diphenylphosphinsäurechlorid: $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ wurde aus Diphenylehlorphosphin $\text{Ph}_2\text{P}(\text{Cl})$ nach der Methode von Geffter⁷ hergestellt.

Silbercyanat: 50 g Silbernitrat AgNO_3 in 200 ml dest. Wasser werden zu 23,5 g KOCN in 150 ml destill. Wasser unter Rühren zugetropft. Der weiße Niederschlag wird so lange mit Wasser gewaschen, bis im Filtrat keine Ag^+ -Ionen mehr nachweisbar sind. Hierauf wird mit Methanol, Aceton und Äther gewaschen und im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Bei allen Operationen wird möglichst unter Lichtausschluß gearbeitet. Ausb. 42,5 g, das sind 97% d. Th.

Diphenylphosphinsäureisocyanat [$\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NCO}$]: 19 g (0,126 Mole) Silbercyanat AgOCN werden in 100 ml absol. Benzol suspendiert und tropfenweise unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß mit 29,55 g (0,124 Mole) Diphenylphosphinsäurechlorid $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ in 50 ml absol. Benzol versetzt. Nach beendeter Zugabe wird 2 Stdn. am Rückfluß gekocht und bei Raumtemp. 2 Stdn. nachgerührt. Die Suspension wird durch Zentrifugieren von AgCl und über-

⁶ T. Miyazawa, J. Mol. Spectr. **4**, 168 (1960).

⁷ J. L. Geffter, Zh. Obsch. Khim. USSR **28** (90), 1338 (1955).

Tabelle 3. Amidbanden I und II, NH-Valenzschwingungen, aromatische Ringschwingung und P=O-Frequenz einiger substituierter Harnstoffe

Zusammensetzung	Verb. Nr.	NH	Amid I	Amid II	Ph—P (C=O)	P=O
Ph ₂ P(O)NHCONH ₂	1	3370 m 3150 m B	1685 m	1655 m	1442 st	1187 st
Ph ₂ P(O)NHCONH—Pr(-n)	2	3340 st 3250 m S 3160 st	1682 st 1663 sst	1560 st	1455 st	1205 sst
Ph ₂ P(O)NHCONH—Pr(iso)	3	3320 m 3230 m 3170 m	1685 st 1675 st	1545 st	1445 st	1190 st
Ph ₂ P(O)NHCONHtBu(-n)	4	3310 st 3265 m S 3160 sst	1660 sst 1650 sst	1550 sst	1445 st	1205 st
Ph ₂ P(O)NHCONH—Amyl(-n)	7	3320 st 3170 st	1645 sst	1550 sst	1440 st	1205 st
Ph ₂ P(O)NHCONH—Benzyl	16	3305 st 3200 w S 3150 w	1675 sst	1535 st	1440 m	1182 m
Ph ₂ P(O)NHCONEt ₂	9	3140 st	1640 sst 1635 sst	—	1440 st	1190 st
Ph ₂ P(O)NHCOOBu(-n)	23*	3245 m 3140 m	1675 sst	—	1445 sst	1195 sst

* N-Diphenylphosphinyldicarbamidsäure-n-butylester (Schmp. 100—110°)

Tabelle 4. Zusammenstellung der analytischen Ergebnisse der substituierten Harnstoffe $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHCONR}_2$

Nr.	Verbindung	nach Methode	berechnet			gefunden		
			%C	%H	%N	%C	%H	%N
1	$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$	A	59,99	5,03	10,76	59,63	5,15	11,12
2	$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$	A	63,60	6,34	9,27	63,43	6,24	9,45
3	$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$	B	63,60	6,34	9,27	63,80	6,93	9,03
4	$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$	A	64,70	6,90	9,15	64,80	6,95	9,21
5	$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$	B	64,70	6,90	9,15	64,52	6,75	9,00
6	$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$	B	64,70	6,90	9,15	64,90	7,05	8,95
7	$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$	A	65,45	7,05	8,48	65,37	7,10	8,68
8	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_2\text{P}$	A	59,00	4,24	14,75	58,74	4,51	14,68
9	$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$	B	64,70	6,90	9,15	64,70	6,64	8,97
10	$\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$	B	67,75	7,86	7,53	67,21	7,97	7,87
11	$\text{C}_{35}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$	B	72,78	5,13	6,80	72,40	5,25	6,93
12	$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$	A	67,70	5,08	8,63	67,58	5,16	8,28
13	$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$	B	68,60	5,46	8,00	68,63	5,69	8,22
14	$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$	A	68,60	5,46	8,00	68,82	5,84	7,99
15	$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$	A	68,60	5,45	8,00	69,69	5,54	7,68
16	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$	A	68,60	5,46	8,00	68,83	5,57	8,32
17	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2\text{P}$	A	64,10	4,78	12,48	63,60	4,82	12,70
18	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$	A	64,10	4,78	12,48	63,60	4,83	12,80
19	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$	A	64,90	5,17	12,00	65,60	5,36	11,92
20	$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_2$	A	65,20	4,87	6,08	64,95	5,02	6,10
21	$\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{F}_5\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$	A	53,54	2,84	6,51	53,70	2,21	6,38
22	$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{PCl}$	A	61,60	4,35	7,55	62,53	4,73	7,28
			% Cl 9,56			% Cl 9,51		

schüssigem Silbercyanat befreit, das Benzol im Vak. abgedampft und der Rückstand bei 10^{-2} Torr destilliert. Weiße Kristalle, Sdp._{0,01} 155—157°, Schmp. 54—55°. Ausb. 54% d. Th.

N-Alkyl(Aryl)N'-(diphenylphosphinyl)harnstoffe

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 0,055 Mole Amin werden in 100 ml absol. Benzol unter Rühren und Ausschluß von Feuchtigkeit und CO₂ mit einer Lösung von 0,05 Molen Diphenylphosphinsäureisocyanat Ph₂P(O)NCO in 50 ml absol. Benzol versetzt. Nach beendeter Zugabe wird 1 Stde. unter Rückfluß gekocht und 1 Stde. bei Raumtemp. nachgerührt. Je nach der Natur des eingesetztenamins wird das Rohprodukt nach A oder B aufgearbeitet.

A) Die Harnstoffe aus Diphenylphosphinsäureisocyanat Ph₂P(O)NCO und primären Aminen (Ausnahme: sec. und tert.-Butylamin, Isoalkylamine, o-Toluidin) sind in Benzol wenig löslich und fallen bei der Reaktion aus. Das Rohprodukt wird filtriert, der Rückstand mit Äther gewaschen und nach dem Trocknen aus Methanol umkristallisiert.

B) Die Harnstoffe aus sekundären Aminen (R₂NH) sowie aus Isoalkyl-, sek.- und tert.-Butylamin und o-Toluidin sind in Benzol teilweise oder ganz löslich. In diesem Falle wird die benzol. Lösung im Vak. eingesetzt.

Beispiel: N-Diphenylphosphinyl-harnstoff [Ph₂P(O)NHCONH₂] (1). Trockenes NH₃ wird in absol. CHCl₃ gelöst und diese Lösung mit Diphenylphosphinsäureisocyanat Ph₂P(O)NCO versetzt. Aufgearbeitet nach A. Schmp. 185—192°. Nadeln aus Methanol. Ausb. 90%.

Die übrigen Verbindungen werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift dargestellt (Tab. 4).

Beispiel für die Umaminierung eines Harnstoffes: 2 g-N-(Isopropyl)-N'-diphenylphosphinyl-harnstoff — Ph₂P(O)NHCONH-iso-Pr — werden in 50 ml n-Butylamin (n-BuNH₂) gelöst und 30 Min. unter Rückfluß gekocht.

Nach Einengen der Lösung im Vak. fällt ein weißer Niederschlag aus, der filtriert, mit Äther gewaschen und im Vakuumtrockenschrank getrocknet wird. Diese Substanz kann durch Schmelzpunkt (192—195°), Analyse und IR-Spektrum als N-(n-Butyl)-N'-(diphenylphosphinyl)harnstoff Ph₂P(O)NHCONH-n-Bu identifiziert werden.

Darstellung durch Umsetzung eines metallierten Harnstoffes mit Diphenylphosphinsäurechlorid: In einem Dreihalskolben, der mit Rührer, Gaszu- und -ableitungsrohr versehen ist, werden 3,48 g (0,03 Mol) NH₂CONEt₂ eingetragen und anschließend trockenes NH₃ mit einem Carboeis-Kältebad einkondensiert. Der Harnstoff löst sich in etwa 150 ml NH₃. Dann werden 0,69 g (0,03 Mol) Na in kleinen Stücken zugegeben. Nach dem Verschwinden der Blaufärbung der Lösung wird das Kältebad entfernt und das NH₃ bei Zimmertemp. abgedampft. Die letzten Reste werden im Vak. entfernt.

Der weiße pulverige Rückstand wird in Toluol suspendiert und mit 7,18 g (0,03 Mol) Diphenylphosphinsäurechlorid unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß tropfenweise versetzt.

Anschließend wird 1 Stde. unter Rückfluß gekocht und 1 Stde. nachgerührt. Nach Einengen der klaren Lösung wird mit Äther ein weißer Niederschlag ausgefällt, der durch Schmp. (127—132°), Analyse und IR-Spektrum als N,N-(Diäthyl)-N'-(diphenylphosphinyl)harnstoff [Ph₂P(O)NHCONEt₂] identifiziert werden kann.

Tabelle 5 a. Bandentabelle der Verbindungen 1, 2, 3, 4 und 7

1	2	3	4	7
3370 m	3340 st	3320 m	3310 st	3320 st
—	3250 m S	3230 m	3265 m S	—
3150 m B	3160 st	3170 m	3160 sst	3175 st
3080 w	3090 m	3080 m	3090 m	3090 m
3060 w	3070 m	3065 m	—	3065 m
—	2965 m	2970 m	2965 m	2955 m S
—	2935 m	2935 m	2935 m	2930 m
—	2875 m	2875 m	2865 m	2865 m
1685 m	1682 st	1680 st	—	—
—	—	1675 st	1660 sst	—
1655 m	1663 sst	—	1650 sst	1645 sst
1595 w	1595 m	1595 w	1590 w	1590 m
—	1560 st	—	—	—
—	—	1545 st	1550 sst	1550 sst
1490 w	1490 w	1490 w	1485 m	1485 m
1473 m	—	—	—	—
—	1455 st S	1455 st	1450 st	1450 st S
1442 st	1445 st	1445 st	1445 st	1440 st
1405 m	—	—	—	—
—	1390 m	1385 w	1380 m	1375 w
—	—	—	1310 w	—
—	1265 m	1275 m	1270 m	—
—	—	—	1245 m	1250 m
—	1205 sst	—	1205 sst	1205 sst
1187 st	—	1190 st	—	—
1132 st	1130 st	1130 st	1125 st	1125 st
—	1112 m	1112 m	1110 m	1110 m
1075 m	1075 w	1075 m	1075 w	1075 w
1045 m	1040 w	—	—	—
1025 m	1032 w	1030 m	1032 w	1030 w
965 m	—	—	—	975 m
—	915 m	—	—	—
—	885 w	890 m	890 st	893 st
775 m	760 m	755 st	758 st	755 m
—	—	745 m	—	—
732 m	735 st	—	730 st	728 st
—	—	720 m	—	—
700 st	700 st	700 st	695 sst	695 sst

Darstellung des N-Phenyl-N'-(diphenylphosphinyl)harnstoffes $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHCONHPh}$.

1,43 g (0,012 Mol) Phenylisocyanat PhNCO werden zu 2,65 g (0,012 Mol) Diphenylphosphonsäureamid $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NH}_2$ in 50 ml absol. Toluol zugetropft und 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Aus der klaren heißen Lösung fällt beim Abkühlen ein weißer Niederschlag aus, der durch Versetzen mit Äther noch

vermehrt wird. Das Rohprodukt wird filtriert, mit Äther gewaschen und getrocknet; es schmilzt zwischen 178—210°. Der nach dem Kochen mit 50 ml Aceton erhaltene Rückstand schmilzt zwischen 194 und 204°. Er wurde durch

Tabelle 5b. Bandentabelle der Verbindungen **12**, **21**, **13**, **14**, **15** und **20**

12	21	13	14	15	20
3335 m	—	3370 m	3330 m S	—	—
3290 m S	—	—	3290 m	—	—
—	—	—	3250 m S	—	—
3200 m	3210 m	—	3200 m S	3200 m	3200 m
3140 m S	—	3150 m S	3150 m S	3165 m	3100 m
3070 m	3050 m	3080 w	3090 m	3060 m	3050 m
—	—	2925 w	2925 m	2925 w	—
—	—	2865 m	2870 m	2860 w	—
1700 sst	1700 st	1708 st	1710 sst	1700 m	1700 m
—	1650 w	1680 st	1645 st	1665 st	1630 w B
1608 st	1590 w	1590 st	1595 m	1605 st	1595 m
1555 sst	1525 st	1540 sst	1555 st	1545 st	—
1505 st	1495 st	1505 m	1490 st	1510 m	1495 m
1475 sst	—	1460 sst	1470 st	1455 st	1475 st
1442 st	1438 m	1435 st	1440 st	1440 st	1445 st
1320 m	—	1305 m	1308 m	1315 m	—
1250 w	—	1255 m	1260 w	1250 w	1265 w
1205 m S	—	1205 m	1200 m S	1200 st	—
—	1195 st	—	—	—	—
1180 sst	1170 st	1182 sst	1180 sst	1185 st S	1190 st B
1130 m	1128 m	1125 st	1130 st	1125 m	1132 st
1108 m	1105 m	1108 m	1108 st	1108 m	1112 st
1082 m	1070 w	1070 w	1068 m	1070 w	1080 w
1050 st	—	—	1050 m	1055 m	—
1028 m	—	1035 st	1030 w	—	—
1000 w	1010 m	1000 w	1000 w	1000 w	1005 w
—	975 st	—	—	—	—
915 m	905 m	910 m	900 m	920 m	925 w
823 m	—	823 m	—	820 m	820 m
810 m	810 w	800 w	—	—	—
780 m	—	—	785 m	790 w	780 m
750 st	750 m	755 sst	755 m	750 m	760 m
—	—	—	735 m	—	735 st
725 st	728 st	723 st	725 m	722 m	—
695 sst	695 sst	700 sst	695 st	695 st	705 st

Analyse und IR-Spektrum als N-Phenyl-N'-(diphenylphosphinyl)harnstoff erkannt.

Aminierung eines Carbamid-säureesters: 2 g N-(diphenylphosphinyl)-methylcarbammat (0,0073 Mol) $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHCOOMe}$ werden in 80 ml frisch destill. Butylamin gelöst und 10 Min. unter Rückfluß gekocht. Beim Einengen fällt ein weißer Niederschlag aus, der beim Umkristallisieren aus Methanol in

Tabelle 5c. Bandentabelle der Verbindungen **9, 11, 8, 14, 19** und **18**

9	11	8	16	19	18
—	—	—	3305 st	—	—
—	—	—	—	3270 m	3290 m
—	3230 st	—	3200 w	—	3240 m
3140 st	3110 m	3170 st B	3150 w	—	3135 m
—	—	—	—	—	3090 m S
3070 m S	3050 m	—	3050 m	3060 m	3070 m S
3030 m S	—	—	—	—	—
2980 m	—	—	—	—	—
2930 m	—	—	2920 w	—	—
2870 w	—	—	2870 m	—	—
—	—	2160 m	—	—	—
—	—	1725 m	—	—	—
1640 sst	—	—	—	1695 st	1700 w
1635 sst	1625 m	1615 m	1675 sst	—	1650 m
1595 w	1590 st	1595 m	1592 m	1605 m	1595 m
—	—	—	1535 st	1540 m	1530 m
1490 st	1490 st	1490 m	1495 m	1490 m	1490 m
1470 sst	—	—	1468 m	—	—
1440 st	1435 st	1442 st	1440 m	1445 st	1442 m
—	—	—	1420 m	—	—
1383 m	—	—	—	—	—
—	—	1355 m	—	—	—
—	1310 m	—	—	—	—
1272 st	—	—	1282 m	1265 m	—
—	—	—	1245 m	1225 m	—
1190 sst	1175 st	1185 st	1200 } st	1195 st	1180 st
—	—	—	1190 }	—	—
1158 st	—	—	—	—	—
1123 sst	1125 st	1130 st	1130 m	1135 st	1132 st
1105 st	1110 m	1110 m	1110 m	1115 m	1110 m
1072 m	1070 m	1075 w	1075 m	1075 m	1075 w
—	1025 m	—	—	1035 m	—
—	—	—	—	—	1000 w
978 m	—	—	—	—	—
942 m	—	—	952 m	—	—
—	905 m	—	—	905 m	915 m
885 st	—	875 m	882 m	—	—
—	—	—	—	—	830 m
—	805 w	—	—	805 m	—
785 m	—	—	—	—	—
752 st	745 st	755 m	752 m	765 st	760 m
732 sst	720 m	730 m	730 st	732 m	725 m
700 st	692 st	700 st	700 st	705 st	700 st

langen Nadeln ausfällt und durch Schmp. (192—196°) Analyse und IR-Spektrum als N-(n-Butyl)-N'-(diphenylphosphinyl)-harnstoff $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NHCONH-n-Bu}$ identifiziert wird.

Die thermische Analyse wurde mit einer Differential-Thermoanalyse-Apparatur 404/406 der Firma Gebrüder Netzsch, Selb./Bayern bei 12^{-2} Torr ausgeführt.

IR-Spektren

Die Spektren wurden mit einem Doppelgitterspektrometer (Perkin-Elmer 237) als KBr-Preßlinge (1 mg Substanz pro 200 mg KBr) aufgenommen.

Für die teilweise Unterstützung der Untersuchungen wird dem General Motors Research Center (Dr. *Ph. Weiss*), Warren/Michigan (USA) aufrichtig gedankt.