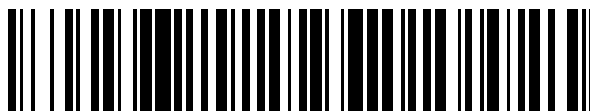


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 421 519**

51 Int. Cl.:

**C07F 9/6584** (2006.01)

**C07B 43/06** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.09.2009** **E 09778691 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2013** **EP 2344510**

54 Título: **Derivados de 1,4,2-diazafosfolidina**

30 Prioridad:

**04.10.2008 DE 102008050414**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**03.09.2013**

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH  
(100.0%)  
Alfred-Nobel-Strasse 10  
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**RICHTER, FRANK**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 421 519 T3

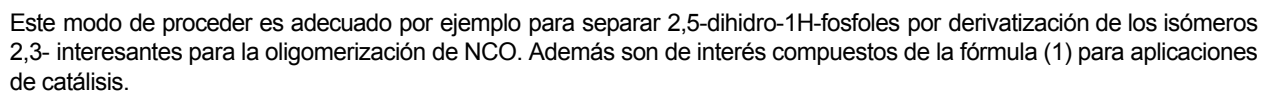
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

La presente invención se refiere a derivados de 1,4,2-diazafosfolidina novedosos, a un procedimiento para su preparación así como al uso como catalizadores.

Diazofosfolidinas con grupos carbonilo geminales y dos enlaces P-N en el anillo son conocidas por Phosphorous and Sulfur (1980) 8, 27 - 36.

15 Los 2,5-dihidro-1H-fosfoles están frecuentemente impurificados con las parejas asimétricamente sustituidas, los 2,3-dihidro-1H-fosfoles. Los últimos son de interés como catalizadores para la oligomerización de isocianatos, de modo que estos deben primeramente liberarse antes de su utilización en la reacción de oligomerización de componentes no deseados como los isómeros 2,5-dihidro.

20 Se ha encontrado ahora muy sorprendentemente que la reacción de los 2,5-dihidro-1H-fosfoles (3-fosfolenos, fosfolenos simétricos) conforme a la fórmula (2) con isocianatos R2-NCO (para X = O); isotiocianatos R2-NCS (para X = S) o carbodiimidas R2-NCN-R2 (para X = NR2) conduce aproximadamente cuantitativamente en relación al 3-fosfoleno a estructuras diazafosfolidina de la fórmula (1)



Son objeto de la presente invención compuestos de la fórmula (1) así como un procedimiento para su preparación así como el uso como catalizadores.

35 R1, R2 son independientemente entre sí grupos iguales o distintos entre sí alquilo, alqueno, alquino, alquino C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> o arilo C<sub>5</sub>-C<sub>40</sub>, dado el caso sustituidos o interrumpidos con heteroátomos (N, O, S, halógeno), dado el caso insaturados una o varias veces.

X representa substituyentes iguales o distintos del grupo de O, S o N-R2, siendo X preferentemente oxígeno o azufre.

R3, R4 son independientemente entre sí sustituyentes iguales o distintos del grupo de H, alquilo, arilo, preferentemente H y/o metilo.

40 En el procedimiento conforme a la invención para la preparación de los derivados de 1,4,2-diazafosolidina anteriormente descritos se hacen reaccionar 3-fosfolenos de la fórmula (2) en relación molar de 1 : 2 a 1 : 100, preferentemente de 1 : 2 a 1 : 5 con isocianatos R2-NCO, isotiocianatos R2-NCS o carbodiimidas R2-N=C=N-R2.

45 Como sustancias de partida para la reacción conforme a la invención son adecuados básicamente todos los mono-, di-, tri- y poliisocianatos, -isotiocianatos (-aceites de mostaza) así como -carbodiimidas. Las últimas pueden generarse ventajosamente en un paso a partir de los isocianatos en los que se basan.

A modo de ejemplo son de mencionar: iso(tio)cianato de metilo, iso(tio)cianato de etilo, iso(tio)cianato de alilo, todos los regio- y estereoisómeros de los mono-, di-, tri- así como poliiso(tio)cianatos mencionados a continuación: propiliso(tio)cianatos, butiliso(tio)cianatos, hexiliso(tio)cianatos, octiliso(tio)cianatos, alcoxialquiliso(tio)cianatos como p.ej. metoxipropiliso(tio)cianato, ciclohexiliso(tio)cianato, (metil)ciclohexanodiiso(tio)cianatos, etilciclohexanodiiso(tio)cianatos, propilciclohexanodiiso(tio)cianatos, metil-dietil-ciclohexanodiiso(tio)cianatos, feniliso(tio)cianato, fenilendiiso(tio)cianatos, toliliso(tio)cianatos, tolulendiiso(tio)cianatos, bis(iso(tio)cianatofenil)metano y polifenil-polimetilen-poliiso(tio)cianatos, como los que se preparan por ejemplo por condensación de anilina-formaldehído y subsiguiente fosgenación (MDI), propanodiiso(tio)cianatos, butanodiiso(tio)cianatos, pentanodiiso(tio)cianatos, hexanodiiso(tio)cianatos, (p.ej. hexametilendiisocianato, HDI), heptanodiiso(tio)cianatos, octanodiiso(tio)cianatos, nonanodi- y triiso(tio)cianatos, decanodi- y triiso(tio)cianatos, undecanodi- y triiso(tio)cianatos, dodecanodi- y triiso(tio)cianatos, isofofordiisocianato (IPDI), bis(iso(tio)cianatociclohexil)metano (p.ej. H<sub>12</sub>MDI, Desmodur<sup>®</sup>W), iso(tio)cianatometil-metilciclohexanos (p.ej. 4(3)-iso(tio)cianatometilciclohexiliso(tio)cianato) ellos mismos y las carbodiimidas accesibles a partir de los mismos.

A este respecto en el caso de los isocianatos carece de importancia por qué procedimiento se hayan generado, es decir con o sin uso de fosgeno.

Preferentemente se utilizan isocianatos alifáticos y aceites de mostaza del tipo anteriormente indicado.

Los 3-fosfolenos utilizados como sustancias de partida y sus rutas de preparación están descritos en la literatura: K. Dimroth en *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Pergamon Press, vol. 1, pág. 514 y sigs., 1983 y la literatura ahí citada.

Las nuevas sustancias de la clase de las 1,4,2-diazafosfolidinas son sólidos cristalinos o líquidos y se muestran como productos o productos intermedios valiosos para una serie de aplicaciones, p.ej. en la catálisis. Así, son catalizadores interesantes para la formación proporcional de carbodiimida/uretonimina a partir de isocianatos así como la catálisis de la posterior reacción (proporcional) de los grupos carbodiimida formados para dar 6-imino-1,3,5-triazin-2,4-dionas (iminotriazindionas, heterociclos a partir de 2 mol de isocianato y 1 mol de carbodiimida).

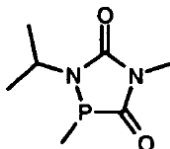
Mientras que los productos de fórmula (1) que se basan en isocianatos o carbodiimidas por regla general son incoloros (en tanto que el isocianato o carbodiimida en que se basan no lleve ningún grupo cromóforo) los productos secuenciales conforme a la invención de los isotiocanatos (aceites de mostaza) son por regla general de color amarillo a naranja.

Estos presentan la reactividad típica de los derivados de fósforo trivalente y pueden oxidarse p.ej. con oxígeno (aire) o azufre y alquilarse en el átomo de P con agentes alquilantes.

Los dobles enlaces en los productos de partida se toleran en la reacción conforme a la invención.

La reacción conforme a la invención puede conducirse, en especial en la serie aromática, también partiendo de isocianatos con formación intermedia de las carbodiimidas –p.ej. catalizada por pequeñas cantidades de los P-óxidos correspondientes (1-organil-2,5-dihidro-1H-fosfol-1-óxidos, óxidos de fosfoleno) a los compuestos de la fórmula (2) que pueden añadirse simultáneamente a la mezcla de reacción–, formándose por regla general mezclas de los compuestos (1) con X = O y N-R<sub>2</sub>.

Como los isocianatos alifáticos impedidos estéricamente reaccionan de manera claramente más lenta que los aralifáticos lineales, mediante elección adecuada de las condiciones de reacción también son accesibles compuestos substituidos de manera mixta, como p.ej. de la fórmula (3). El resto alquilo del isocianato más reactivo se encuentra a este respecto preferentemente en la posición 4 del anillo de la 1,4,2-diazafosfolidin-3,5-diona.



3

#### Ejemplos:

Todas las sustancias que se utilizan, en tanto no se indique otra cosa, son productos de la firma Bayer o Lanxess. Si no se indica otra cosa, se trabajó con estricta exclusión de aire bajo una atmósfera seca de nitrógeno.

Los 1-organil-2,5-dihidro-1H-fosfoles (fosfolenos sim.) se obtuvieron por métodos conocidos de la literatura (cf. K.

Dimroth en Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Pergamon Press, vol. 1, pág. 514 y sigs., 1983 y la literatura ahí citada).

- 5 Los análisis espectroscópicos de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{31}\text{P}$  (los últimos, si no se indica otra cosa, siempre desacoplados de los protones) se efectuaron en respectivamente 10-15 mg de sustancia en 0,7 ml de disoluciones que contenían  $\text{CDCl}_3$  seco exento de oxígeno en los aparatos DPX 400, AVC 400 o DRX 700 de la firma Bruker, Karlsruhe, DE.

Los análisis espectroscópicos de RMN de  $^{13}\text{C}$  se efectuaron en muestras a aprox. el 30-50% en  $\text{CDCl}_3$  seco exento de oxígeno con los aparatos anteriormente mencionados. Como referencia para la escala de ppm se seleccionaron pequeñas cantidades de tetrametilsilano en el disolvente correspondiente ( $\delta = 0$  ppm) o la señal del propio disolvente ( $\delta = 77,0$  ppm), indicando el signo positivo desplazamiento a campo más bajo en relación al patrón.

- 10 Los datos de RMN característicos se indican como sigue:

RMN de <núcleo>: <desplazamiento químico [ppm]> (<multiplicidad: s = singlete, d = doblete, t = triplete, c = cuadruplete, m = multiplete>) constante de acoplamiento [Hz].

El núcleo de acoplamiento si no se indica otra cosa es fósforo.

#### Ejemplo 1: 1,2,4-Trimetil-1,4,2-diazafosfolidin-3,5-diona

- 15 Se añadieron gota a gota a 1,4 g (24,5 mmol) de metilisocianato enfriado a  $0^\circ\text{C}$  en el transcurso de 10 min 1,15 g (11,5 mmol) de 1-metil-2,5-dihidro-1H-fosfol (1-metilfosfoleno sim.). La mezcla se agitó en baño de enfriamiento que adoptó lentamente la temperatura ambiente otras 4 horas y a continuación se analizó. Aparte de la señales indicadas más adelante del compuesto objetivo solo se pudieron ver señales de impurezas de muy baja intensidad. La más intensa de entre las últimas es de atribuir al 1-metil-2,5-dihidro-1H-fosfol-1-óxido (óxido de 1-metilfosfoleno sim.) ( $^{31}\text{P}$ : 65,3 ppm (s)).
- 20 La destilación a vacío de la mezcla de reacción proporcionó 1,75 g (95% del teor.) del compuesto objetivo como un líquido incoloro ligeramente aceitoso; p.eb.  $80^\circ\text{C}/2$  hPa.
- RMN de  $^{31}\text{P}$ : 30,7 ppm (s)  
 RMN de  $^1\text{H}$ : 3,0 ppm (s); 2,9 ppm (d) 7,6 Hz; 1,4 ppm (d) 4,0 Hz, relación de integración 1:1:1  
 RMN de  $^{13}\text{C}$ : 182,7 ppm (d) 2,9 Hz; 157,4 ppm (d) 5,8 Hz; 29,0 ppm (d) 16,5 Hz; 26,6 ppm (s), 15,5 ppm (d) 32,0 Hz
- 25 La estructura del compuesto objetivo se confirmó adicionalmente mediante los resultados de la espectroscopia de masas de alta resolución:  $m/z = 160,04041$  (calc.: 160,04017) así como los análisis de estructura cristalina del P-sulfuro (cf. Ej. 4).

#### Ejemplo 2: 1,2,4-Trimetil-1,4,2-diazafosfolidin-3,5-ditiona

- 30 Se fundieron primeramente a vacío (liberados de los gases disueltos) a una temperatura de baño de  $45^\circ\text{C}$  320 mg (4,4 mmol) de metilisocianato (firma ABCR), se barrieron con nitrógeno y a continuación tras eliminar la fuente externa de calor se mezclaron gota a gota con 200 mg (2 mmol) de 1-metil-2,5-dihidro-1H-fosfol, produciéndose una intensificación de color de amarillo a naranja. La mezcla naranja se solidificó rápidamente, se agitó durante 4 h a  $70^\circ\text{C}$  y a continuación se analizó. Aparte de la señales indicadas más adelante del compuesto objetivo solo se pudieron ver señales de impurezas de muy baja intensidad. La más intensa de ellas era de atribuir al 1-metil-2,5-dihidro-1H-fosfol-1-sulfuro (sulfuro de 1-metilfosfoleno sim.) ( $^{31}\text{P}$ : 55,3 ppm (s)).
- 35 La sublimación a vacío de la mezcla de reacción a 0,1 hPa/ $90^\circ\text{C}$  de temperatura de baño proporcionó 340 mg (88% del teor.) del compuesto objetivo como un sólido primeramente amarillo verdoso fluorescente que se transformó al día siguiente en una masa cristalina amarillo limón, p.f.:  $75^\circ\text{C}$ .

- 40 RMN de  $^{31}\text{P}$ : 67,9 ppm (s)  
 RMN de  $^1\text{H}$ : 3,7 ppm (s); 3,3 ppm (d) 6,5 Hz; 1,6 ppm (d) 5,0 Hz, relación de integración 1:1:1  
 RMN de  $^{13}\text{C}$ : 215,4 ppm (d) 21,5 Hz; 184,9 ppm (d) 5,6 Hz; 36,2 ppm (s); 34,8 ppm (d) 15,6 Hz; 20,0 ppm (d) 35,9 Hz

#### Ejemplo 3: 1,4-Dibutil-2-metil-1,4,2-diazafosfolidin-3,5-diona

- 45 a) A 8,85 g (89,2 mmol) de n-butilisocianato se les añadieron rápidamente a temperatura ambiente 3,57 g (35,7 mmol) de 1-metil-2,5-dihidro-1H-fosfol. La mezcla líquida incolora se calentó en este caso solo ligeramente y se coloreó progresivamente de amarillo claro. Después de 16 h de agitación a temperatura ambiente se analizó mediante RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$ . En el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  podían verse tres singletes a 65,1 ppm (1-metil-2,5-dihidro-1H-fosfol-1-óxido), 24,1 ppm (compuesto objetivo) y -41,0 ppm (1-metil-2,5-dihidro-1H-fosfol, producto de partida) en una relación de integración

de 1:17:35,7. En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  se detectaron además de las señales del n-butilisocianato que no había reaccionado así como de los productos de partida que contenían P anteriormente mencionados y (sub)productos los 3 grupos de señales características del 1,3-butadieno (6,33-6,23 ppm (m); 5,20-5,11 ppm (m); 5,08-5,00 ppm (m); relación de integración 1:1:1). No eran apreciables señales de oligómeros del n-butilisocianato.

- 5 A continuación se agitó durante otras 70 h a 50°C y después se procesó por destilación. Se obtuvieron 7,4 g (85% del teor.) del compuesto objetivo como un líquido incoloro ligeramente aceitoso con p.eb. 93°C/0,02 hPa.

RMN de  $^{31}\text{P}$ : 24,2 ppm (s)

RMN de  $^1\text{H}$ : aprox. 3,4 ppm (m); aprox. 3,3 ppm (m); aprox. 1,5 ppm (m), 1,4 ppm (d) 4,5 Hz; aprox. 1,2 ppm (m); 0,82 ppm (t)  $J_{\text{HH}}$  7,05 Hz; 0,80 ppm (t)  $J_{\text{HH}}$  7,55 Hz, relación de integración 1:1:2:1,5:2:1,5:1,5

- 10 RMN de  $^{13}\text{C}$ : 183,0 ppm (d) 1,9 Hz; 157,2 ppm (d) 5,8 Hz; 42,9 ppm (d) 14,6 Hz; 40,02 ppm (s), 31,6 ppm (d) 3,1 Hz; 30,0 ppm (s); 19,8 ppm (s); 19,7 ppm (s); 16,9 ppm (d) 32,9 Hz; 13,5 ppm (s)

La identidad y pureza (aprox. 95%) del compuesto objetivo se analizó adicionalmente mediante espectroscopia de masas de alta resolución:  $m/z = 244,13479$  (calc.: 244,13407). Los componentes secundarios más frecuentes fueron N,N'-di-n-butilcarbodiimida (2,5%) y 1,3,5-tri-n-butil-1,3,5-triazin-2,4,6-triona (isocianurato de tri-n-butilo, 1,4%).

- 15 b) A 0,97 g (9,8 mmol) de n-butilisocianato se les añadieron rápidamente a temperatura ambiente 0,6 g (4,7 mmol) de 1,3,4-trimetil-2,5-dihidro-1H-fosfol. No se observó exotermia. La mezcla líquida primeramente incolora se coloreó progresivamente de amarillo claro. Después de 16 h de agitación a temperatura ambiente se analizó mediante RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$ . La reacción había progresado claramente más que en a). No se detectaron señales de subproductos aparte del P-óxido (1,3,4-trimetil-2,5-dihidro-1H-fosfol-1-óxido) y sus parejas 2,3-dihidro (2 isómeros) a 57,4 y 60,0/61,7 ppm (resumidamente aprox. 4% según RMN de  $^{31}\text{P}$ ). El procesamiento por destilación proporcionó con un 95% de rendimiento un producto claramente más puro (>99% según CG) que en a) con los datos físicos y espectroscópicos expuestos en a).

- 25 c) A 1,74 g (17,5 mmol) de n-butilisocianato se les añadieron rápidamente a temperatura ambiente 0,8 g (7 mmol) de 1,3-dimetil-2,5-dihidro-1H-fosfol-1-óxido. La mezcla líquida incolora no se calentó y se coloreó progresivamente de amarillo claro. Después de 16 h de agitación a temperatura ambiente se analizó mediante RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$ . La transformación se encontró entre las observadas en a) y b). No se detectaron señales de subproductos aparte de los P-óxidos (1,3-dimetil-2,5(2,3)-dihidro-1H-fosfol-1-óxido), 66,4 (70,5) ppm, resumidamente aprox. 3,8% en moles según RMN de  $^{31}\text{P}$ ). El procesamiento por destilación proporcionó con un 94% de rendimiento un producto con una pureza comparable a la de b) con los datos físicos y espectroscópicos expuestos en a).

#### Ejemplo 4: 1,2,4-Trimetil-1,4,2-diazafosfolidin-3,5-diona-2-sulfuro

- 30 Se mezclaron 425 mg (2,6 mmol) de 1,2,4-trimetil-1,4,2-diazafosfolidin-3,5-diona (cf. Ej. 1) con 157 mg (4,9 mmol) de azufre elemental y se calentaron durante 24 h a 70°C. A continuación se digirió con un poco de cloruro de metileno, se separó por filtración el azufre insoluble y por superposición de n-hexano se indujo lentamente cristalización. Una primera fracción de cristalización (50 mg, 9,8% del teor., p.f. 95°C) contenía el monocristal analizado mediante análisis de estructura cristalina. La estructura propuesta se confirmó.

#### 35 Ejemplo 5: Yoduro de 1,4-dibutil-2,2-dimetil-3,5-dioxo-1,4,2-diazafosfolidin-2-io

Se mezclaron 820 mg (3,3 mmol) de 1,4-dibutil-2-metil-1,4,2-diazafosfolidin-3,5-diona (cf. Ej. 3) con 6,27 g (44 mmol) de yoduro de metilo (firma Aldrich) y se calentaron a reflujo con agitación con un núcleo agitador magnético (temperatura del baño: a 80°C). La mezcla amarilla, cuya viscosidad había aumentado marcadamente, se analizó sin procesamiento adicional por espectroscopia de RMN:

- 40 RMN de  $^{31}\text{P}$ : 39,2 ppm (95%), un subproducto a 13,8 ppm (presumiblemente el P-óxido del producto de partida, 5%)  
 RMN de  $^1\text{H}$ : (solo señales de la sal): aprox. 4,0 ppm (m); aprox. 3,7 ppm (m); 3,1 ppm (d) 14,6 Hz; aprox. 1,7 ppm (m); aprox. 1,6 ppm (m); aprox. 1,4 ppm (m); aprox. 1,3 ppm (m); 0,91 ppm (t)  $J_{\text{HH}}$  7,6 Hz; 0,89 ppm (t)  $J_{\text{HH}}$  7,55 Hz, relación de integración 1:1:3:1:1:1:1:1,5:1,5

#### Ejemplo 6: 2,4-Dimetil-1-(propan-2-il)-1,4,2-diazafosfolidin-3,5-diona

- 45 A una mezcla de 0,41 g (7,2 mmol) de metilisocianato y 6,13 g (72 mmol) de 2-propilisocianato se le añadieron a temperatura ambiente en el transcurso de 1 h 0,7 g (7 mmol) de 1-metil-2,5-dihidro-1H-fosfol. No se observó exotermia. La mezcla líquida primeramente incolora se coloreó progresivamente de amarillo claro. Después de 48 h de agitación a temperatura ambiente se analizó mediante RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  y CG-EM. Se encontraron además de 1-metil-2,5-dihidro-1H-fosfol que no había reaccionado y pequeñas cantidades de su P-óxido esencialmente 2 singletes en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  a 30,8 ppm (1,2,4-trimetil-1,4,2-diazafosfolidin-3,5-diona, cf. Ej. 1) y 15,6 ppm (compuesto 3). La relación de integración ascendió a 1:2,2. La cromatografía de gases determinó esta relación en 1:3,5. La disposición de los

substituyentes exocíclicos unidos a N se confirma mediante RMN-2D.

**Ejemplo 7: 2-Metil-1,4-di(propen-2-en-il)-1,4,2-diazafofolidin-3,5-ditiona y 2-metil-1,4-di(propen-2-en-il)-1,4,2-diazafofolidin-3,5-ditiona-2-sulfuro**

5 Se mezclaron 1,15 g (11,6 mmol) de alilisotiocianato (firma ABCR) gota a gota a temperatura ambiente con 56 mg (5,6 mmol) de 1-metil-2,5-dihidro-1H-fosfol, produciéndose con un ligero aumento de temperatura una clara intensificación de color de amarillo a rojo anaranjado. La mezcla líquida rojo anaranjada después de dejarla estar una noche se analizó mediante RMN de  $^{31}\text{P}$ : 64,3 ppm (s) y a continuación con azufre en exceso, 220 mg (6,99 mmol), se transformó en el P-sulfuro,  $^{31}\text{P}$ : 59,0 ppm (s), EM: ion molecular m/z 276 (70%), pico base: m/z 177 (M-aliI NCS).

10 **Ejemplo 8: 2-Metil-1,4-difenil-1,4,2-diazafofolidin-3,5-diona y N,N'-(2-metil-1,4-difenil-1,4,2-diazafofolidin-3,5-diiliden)dianilina**

A 2,8 g (23,5 mmol) de fenilisocianato se les añadieron gota a gota en el transcurso de 10 min 0,96 g (9,5 mmol) de 1-metil-2,5-dihidro-1H-fosfol. La mezcla se calentó en este caso ligeramente, se coloreó de amarillo anaranjado y se produjo precipitación de sólidos. Después de 24 horas de agitación/reposo a temperatura ambiente se disolvió en cloruro de metileno y se analizó mediante RMN de  $^{31}\text{P}$  y CG-EM.

15 RMN de  $^{31}\text{P}$ : dos singletes de aproximadamente la misma intensidad a 38,3 y 34,5 ppm,  
CG/EM: además de trazas de difenilcarbodiimida se detectaron exclusivamente los compuestos objetivo (aprox. 1:1) así como 1,3,5-trifenil-1,3,5-triazin-2,4,6-triona (isocianurato de trifenilo) y 1,3,5-trifenil-6-(fenilimino)-1,3,5-triazin-2,4-diona (a partir de 2 mol de fenilisocianato y un mol de difenilcarbodiimida).

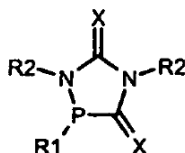
**Ejemplo 9: Ejemplo de aplicación para catálisis**

20 A 20,9 g (0,12 mmol) de hexametilendiisocianato se les añadieron 1,7 g (7 mmol) del compuesto descrito en el Ejemplo 3b y se agitaron durante 24 h a 100°C. El índice de refracción ( $n_D^{20}$ ) de la mezcla líquida transparente se incrementó de este modo de 1,4559 a 1,4689. Por espectroscopia de RMN se detectó la formación de estructuras uretonimina. A continuación se interrumpió la reacción por adición de 920 mg de n-butanol. Tampoco con posterior agitación a 100°C (4 h) se observó incremento adicional del índice de refracción de la mezcla. El espectro de RMN permaneció invariable.

25

# REIVINDICACIONES

1. 1,4,2-Diazafosfolidinas de la fórmula (1)



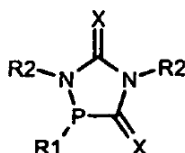
Fórmula (1)

en la que

R1, R2 son independientemente entre sí grupos iguales o distintos entre sí alquilo, alquenilo, alquinilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> o arilo C<sub>5</sub>-C<sub>40</sub>, dado el caso substituidos o interrumpidos con heteroátomos (N, o, S, halógeno), dado el caso insaturados una o varias veces,  
X representa substituyentes iguales o distintos del grupo de O, S o N-R2.

2. 1,4,2-Diazafosfolidinas conforme a la reivindicación 1, caracterizadas porque X es oxígeno o azufre.

3. Procedimiento para la preparación de 1,4,2-diazafosfolidinas de la fórmula (1)

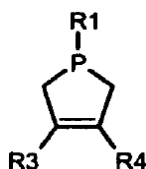


Fórmula (1)

en la que

R1, R2 son independientemente entre sí grupos iguales o distintos entre sí alquilo, alquenilo, alquinilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> o arilo C<sub>5</sub>-C<sub>40</sub>, dado el caso substituidos o interrumpidos con heteroátomos (N, o, S, halógeno), dado el caso insaturados una o varias veces,  
X representa substituyentes iguales o distintos del grupo de O, S o N-R2.

en el que se hacen reaccionar 3-fosfolenos de la fórmula (2)



Fórmula (2)

en la que

R1 tiene el significado anteriormente indicado y  
R3, R4 son independientemente entre sí substituyentes iguales o distintos del grupo de H, alquilo, arilo,  
con compuestos de la fórmula R2-NCX.

4. Procedimiento conforme a la reivindicación 3, caracterizado porque R3, R4 es hidrógeno o un grupo metilo.

5. Procedimiento conforme a la reivindicación 3 ó 4, caracterizado porque los 3-fosfolenos de la fórmula (2) se hacen reaccionar en relación molar de 1 : 2 a 1 : 5 con los compuestos R2-NCX.

6. Uso de 1,4,2-diazafosfolidinas conforme a la reivindicación 1 ó 2 como catalizadores.

7. Uso conforme a la reivindicación 6, caracterizado porque además se trata de catalizadores para la formación al menos parcial de carbodiimidas/uretoniminas a partir de isocianatos o para la formación al menos parcial de 6-imino-1,3,5-triazin-2,4-dionas a partir de carbodiimidas e isocianatos.