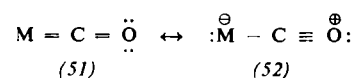


lung ist noch im Fluß, und ihr Ende nicht abzusehen. Trotz dieser Einschränkung ist jedoch der Wert der kinetischen Studien offenkundig: sie geben einen Einblick in den Reaktionsmechanismus und damit die Möglichkeit, eine bestimmte Umsetzung zu lenken, d.h. durch Variation der Bedingungen zu beeinflussen. Die Bedeutung der vorliegenden Resultate geht aber über diesen unmittelbaren Bereich hinaus. Durch sie wurde vor allem die Diskussion über das Phänomen der Bindung in Metallcarbonylen neu entfacht und manche festgefügte Anschauung in Frage gestellt. Als Beispiel seien hier noch einmal die Verbindungen  $M(\text{CO})_{n-m}L_m$  aus Abschnitt 4.6. herausgegriffen. Es wird allgemein argumentiert, daß die Liganden L, die in ihrer Mehrzahl einen stärkeren Donor- als Acceptorcharakter haben, eine erhöhte Elektronendichte am Metallatom hervorrufen; dies bewirkt eine stärkere Rückbindung und damit eine Zunahme der Bindungsstärke  $M-\text{CO}$ . Überträgt man diese Bindungsauffassung auf das Reaktionsverhalten, so sollte man erwarten, daß die Dissoziation einer  $M-\text{CO}$ -Bindung in den Komplexen  $M(\text{CO})_{n-m}L_m$  im Vergleich zu den reinen Metallcarbonylen  $M(\text{CO})_n$  erschwert ist. Das trifft zu, wenn L ein Phosphin oder Phosphit, nicht jedoch wenn L ein Amin ist. Zur Erklärung hierfür ist mehrfach auf das HSAB-Konzept<sup>[46]</sup> Bezug genommen worden: Amine sind „harte“, Phosphine dagegen „weiche“ Basen, die mit „weichen“ Säuren (Metallatome niedriger Oxidationszahl) festere Bindungen eingehen. Der Grund für die unterschiedliche Stärke der  $M-\text{CO}$ -Bindungen in Amin- und Phosphinmetallcarbonylen, die sich bei den Substitutionsreaktionen ausdrückt, ist durch diese Aussage aber leider nur wenig berührt. Das HSAB-Konzept (das ja auf thermodynamischen Überlegungen beruht) erscheint hier offensichtlich überbewertet.

Bei der Gegenüberstellung von Bindungscharakter und Reaktivität muß noch ein anderer Gesichtspunkt hervorgehoben werden. Die für die Beschreibung der

$M-\text{CO}$ -Bindung vor allem diskutierten Resonanzformeln (51) und (52)



beziehen sich nur auf den Grundzustand; für das Reaktionsverhalten ist jedoch die Energie des Übergangszustandes entscheidend. Möglicherweise tragen gerade Liganden wie Amine zu einer Stabilisierung desselben bei, obwohl die Ursache dafür noch unklar ist. Eine genauere Kenntnis der elektronischen Struktur der angeregten Zustände von Metallcarbonylen wäre also sehr nützlich.

Abschließend sei noch erwähnt, daß im Gefolge der kinetischen Untersuchungen auch präparative Erfolge nicht ausblieben. So führten das Studium des Mechanismus der Substitutionsreaktionen der Metallhexacarbonyle und die Anwendung der dabei gewonnenen Erkenntnisse zur Darstellung des ersten Hexamethylborazin-Übergangsmetall-Komplexes,  $B_3N_3(\text{CH}_3)_6-\text{Cr}(\text{CO})_3$ <sup>[105]</sup>, dem in der Zwischenzeit noch einige weitere folgten<sup>[106]</sup>. Die Voraussage ist nicht schwer, daß sich auch in Zukunft die Symbiose von kinetischen und präparativen Arbeiten auf diesem Gebiet als sehr fruchtbringend erweisen wird.

*Die hier beschriebenen eigenen Arbeiten entstanden unter Beteiligung vor allen von Dr. R. Prinz, ferner von Dipl.-Chem. Edith Deckelmann, Dipl.-Chem. K. Deckelmann, Dipl.-Chem. B. Heckl sowie von Renate Koneberg und Hermine Rascher. Ihnen allen gilt mein besonderer Dank. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Verband der Chemischen Industrie unterstützten uns mit Beihilfen. Für die Förderung unserer Untersuchungen sei schließlich auch Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer herzlich gedankt.*

Eingegangen am 24. Januar 1968 [A 673]

[105] R. Prinz u. H. Werner, *Angew. Chem.* 79, 63 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 91 (1967); R. Prinz, Dissertation, Technische Hochschule München, 1967.

[106] H. Werner, R. Prinz u. E. Deckelmann, *Chem. Ber.*, 101 (1968), im Druck.

## ZUSCHRIFTEN

### Eine neue Isocyanat- und Isothiocyanat-Synthese

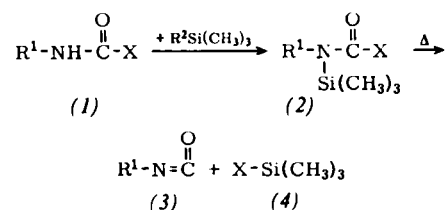
Von G. Greber und H. R. Kricheldorf<sup>1\*</sup>

Frau Professor E. Husemann zum 60. Geburtstag gewidmet

Die thermische Spaltung von Carbamidsäurechloriden und -estern (Urethanen) liefert meist nur schlechte Ausbeuten an Isocyanaten, weil die hohen Spaltungstemperaturen (200 bis 300 °C) Nebenreaktionen begünstigen und die erhaltenen Spaltprodukte bereits bei wenig niedrigeren Temperaturen die Rückreaktion eingehen.

Wir fanden, daß Carbamidsäurechloride, -anhydride und -ester (1) nach *N*-Silylierung zu (2) (z. B. mit Trimethylchlorosilan/Triäthylamin, Mono- oder Bis(trimethylsilyl)acetamid) schon zwischen -20 und +120 °C in Isocyanat (3) und eine Siliciumverbindung (4) zerfallen.

Da (4) und (3) keine Rückreaktion und auch kaum Nebenreaktionen eingehen, erhält man auch empfindliche oder sehr reaktive Isocyanate in Ausbeuten zwischen 70 und 95%. —



X = Cl, OCOR<sup>3</sup>, OR<sup>3</sup>; R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> = Alkyl, Aryl, Cycloalkyl  
R<sup>2</sup> = Cl, CH<sub>3</sub>CONH-, CH<sub>3</sub>-CONSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Bei den Urethanen  $R-\text{NH}-\text{COOR}^1$  hängt die Spaltungstemperatur bei gleichbleibendem R von R<sup>1</sup> ab; mit zunehmender Stabilität des Anions  $R^1-\text{O}^\ominus$  nimmt sie stark ab (Beispiele: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R<sup>1</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *p*-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> oder *p*-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; Spaltung bei 80–110 °C, 50–70 °C, 10 bis 30 °C bzw. -20 bis 0 °C).

Zur präparativen Durchführung kann man vom Amin ausgehen, das man in einer Eintopfreaktion zunächst mit Chlor-

ameisen- oder Kohlensäureestern zum Urethan acyliert, das dann silyliert und auf die Spalttemperatur erwärmt wird. Statt Trimethylchlorosilan können auch andere Chlorsilane, z. B. Trialkoxychlorosilane, ja sogar  $\text{SiCl}_4$  verwendet werden. Nach dieser Methode kann man auch Aminoalkohole oder -thiole umsetzen, die gleichzeitig *N*- und *O*- bzw. *S*-disilyliert werden. Durch Spaltung dieser Verbindungen entstehen neuartige Isocyanate mit geschützter Hydroxy- oder Mercapto-Funktion. Aus 2-Aminoäthanol haben wir z. B. in etwa 70-proz. Ausbeute das 2-Isocyanatäthoxytrimethylsilan ( $K_p = 55-56^\circ\text{C}/14$  Torr) erstmals hergestellt. Wie Urethane lassen sich auch Thiocarbamidsäure-*S*-alkyl-(aryl)ester oder Thiocarbamidsäure-*O*-alkyl(aryl)ester nach *N*-Silylierung in guten Ausbeuten in Isocyanate oder Isothiocyanate sowie eine siliciumhaltige Komponente spalten.

#### Isocyanate aus Urethanen:

1 mol Urethan wird mit 1,2 mol Triäthylamin in ca. 1 l Toluol zum Sieden erhitzt, 1,2 mol Trimethylchlorosilan zugegeben und noch 2 Std. unter Rühren und unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird vom ausgefallenen Triäthylammoniumchlorid abfiltriert und das Filtrat zur Isolierung des Isocyanats fraktioniert.

#### Isocyanate aus Carbamidsäurechloriden:

Eine Lösung von 1 mol Carbamidsäurechlorid in ca. 1 l  $\text{CCl}_4$  wird bei  $-20$  bis  $0^\circ\text{C}$  mit einer Lösung von 1 mol Trimethylsilylacetamid in 0,5 l  $\text{CCl}_4$  versetzt und noch eine Stunde bei der Reaktionstemperatur gehalten. Dann wird vom ausgefallenen Acetamid abfiltriert und das Filtrat nach dem Entfernen des Lösungsmittels zur Isolierung des Isocyanats fraktioniert.

Eingegangen am 26. Juli 1968 [Z 885a]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

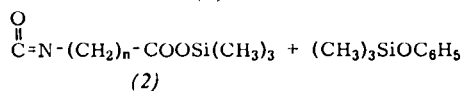
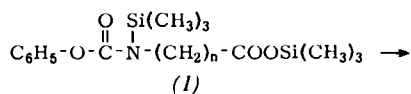
[\*] Doz. Dr. G. Greber und Dipl.-Chem. H. R. Kricheldorf  
Institut für makromolekulare Chemie der Universität  
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

## Herstellung von Isocyanatcarbonsäure-trimethylsilylestern

Von G. Greber und H. R. Kricheldorf[\*]

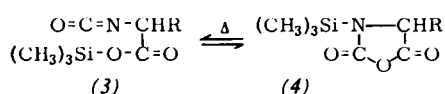
Frau Professor E. Husemann zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der thermischen Spaltung von *N*-Phenoxycarbonyl-*N*-trimethylsilyl-aminocarbonsäure-trimethylestern (1) [1], die von  $\beta$ ,  $\gamma$ - und  $\epsilon$ -Aminosäuren abgeleitet sind, erhielten wir die beständigen und destillierbaren  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\epsilon$ -Isocyanatcarbonsäure-silylester (2).



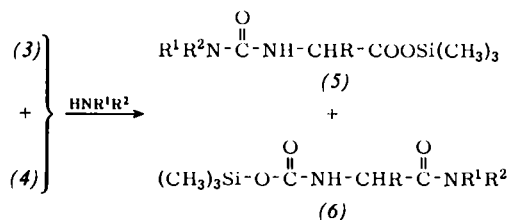
(2a),  $n = 2$ ,  $K_p = 56-57^\circ\text{C}/1$  Torr; (2b),  $n = 3$ ,  $K_p = 41-42^\circ\text{C}/0,1$  Torr; (2c),  $n = 5$ ,  $K_p = 80-81^\circ\text{C}/0,6$  Torr.

Aus  $\alpha$ -Aminosäuren entstehen  $\alpha$ -Isocyanatcarbonsäure-silylester (3), die jedoch mit den *N*-Trimethylsilyl-*N*-carboxyaminosäureanhydriden (4) im Gleichgewicht stehen, das sich bei Temperaturerhöhung zugunsten von (3) verschiebt.



$\text{R} = \text{H}, \text{CH}_2\text{-O-Si}(\text{CH}_3)_3, \text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5, \text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-Si}(\text{CH}_3)_3$

Zum gleichen Gemisch führt auch die Silylierung von  $\alpha$ -*N*-Carboxy-aminosäureanhydriden. Durch Umsetzung des Gemisches von (3) und (4) mit primären oder sekundären Aminen erhält man die Harnstoffderivate (5) sowie die Carbamidsäurederivate (6), die zu substituierten Hydantoin-säuren bzw.  $\alpha$ -Aminosäureamiden hydrolysiert werden können, die sich leicht und quantitativ trennen lassen. Bei hohen



$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Alkyl}, \text{Aryl}, \text{Cycloalkyl}$   
 $\text{R}^2 = \text{Alkyl}, \text{Aryl}, \text{Cycloalkyl}$

Temperaturen resultieren hohe Ausbeuten (bis 90%) an Hydantoin-säurederivaten, bei tiefen Temperaturen hohe Ausbeuten (bis 90%) an  $\alpha$ -Aminosäureamiden. Gemische von (3) und (4) sind nur in verdünnter Lösung unterhalb  $25^\circ\text{C}$  über mehrere Stunden unverändert haltbar.

Interessanterweise steht der *o*-Isocyanatbenzoesäure-trimethylsilylester wie ein Isocyanatcarbonsäuresilylester in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht mit dem *N*-Trimethylsilyl-*N*-carboxyanthranilsäureanhydrid.

Eingegangen am 26. Juli 1968 [Z 885b]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

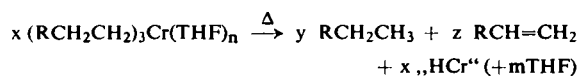
[\*] Doz. Dr. G. Greber und Dipl.-Chem. H. R. Kricheldorf  
Institut für makromolekulare Chemie der Universität  
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

[1] G. Greber u. H. R. Kricheldorf, *Angew. Chem.* 80, 1028 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, Heft 12 (1968).

## Fragmentierung spezifisch deuterierter Tri-n-alkylchrom-Verbindungen

Von R. P. A. Sneeden und H. H. Zeiss[\*]

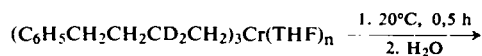
In Tetrahydrofuran (THF) gelöste Tri-*n*-alkylchrom-Verbindungen zerfallen beim Erwärmen von  $-70$  auf  $20^\circ\text{C}$  in ungleiche Mengen *n*-Alkan und 1-*n*-Alken sowie eine Hydridochrom-Spezies, die imstande ist, die Isomerisierung von  $\alpha$ -Olefinen zu katalysieren [1,2].



Um die Herkunft der zur Bildung von  $\text{RCH}_2\text{CH}_3$  wie auch von „HCr“ benötigten H-Atome zu bestimmen, untersuchten wir den thermischen Zerfall von Tris([2,2- $\text{D}_2$ ]-4-phenylbutyl)chrom (1) und Tris([1,1- $\text{D}_2$ ]-4-phenylbutyl)chrom (2) [3,5] in THF.

Bei  $-40^\circ\text{C}$  sind (1) und (2) stabil; ihre Methanolyse führt zu praktisch reinem [2,2- $\text{D}_2$ ]- bzw. [1,1- $\text{D}_2$ ]-4-Phenylbutan ((3) bzw. (4)).

Nach einer halben Stunde bei  $20^\circ\text{C}$  ist (1) zum Teil fragmentiert. Als Hydrolyseprodukt (Tabelle 1; Versuch 1) findet man außer  $\text{H}_2$  und HD noch (3) mit einem Anteil [1,2- $\text{D}_3$ ]-4-Phenylbutan (5) sowie [2- $\text{D}$ ]-4-Phenyl-1-buten mit etwas [1,2- $\text{D}_2$ ]-4-Phenyl-1-buten.



$\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CD}_2\text{CH}_2(\text{H},\text{D}) \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CD}=\text{CH}(\text{H},\text{D}) \\ \text{H}_2 + \text{HD} \end{array} \right.$