

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 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 ($K_p = 55\text{--}56^\circ\text{C}/14$ 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 CCl_4 wird bei -20 bis 0°C mit einer Lösung von 1 mol Trimethylsilylacetamid in 0,5 l 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.

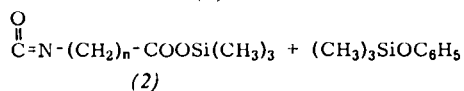
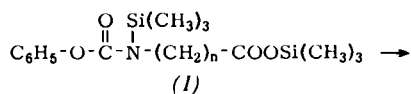
[*] Doz. Dr. G. Greber und Dipl.-Chem. H. R. Kricheldorf
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

Herstellung von Isocyanatcarbonsäure-trimethylsilylestern

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

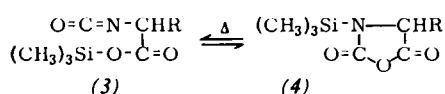
Frau Professor E. Husemann zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der thermischen Spaltung von *N*-Phenoxycarbonyl-*N*-trimethylsilyl-aminocarbonsäure-trimethylestern (1) [1], die von β , γ - und ϵ -Aminosäuren abgeleitet sind, erhielten wir die beständigen und destillierbaren β -, γ - und ϵ -Isocyanatcarbonsäure-silylester (2).



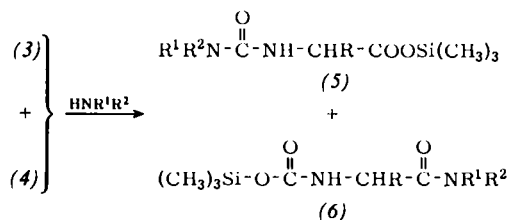
(2a), $n = 2$, $K_p = 56\text{--}57^\circ\text{C}/1$ Torr; (2b), $n = 3$, $K_p = 41\text{--}42^\circ\text{C}/0,1$ Torr; (2c), $n = 5$, $K_p = 80\text{--}81^\circ\text{C}/0,6$ Torr.

Aus α -Aminosäuren entstehen α -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 α -*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. α -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 α -Aminosäureamiden. Gemische von (3) und (4) sind nur in verdünnter Lösung unterhalb 25°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.

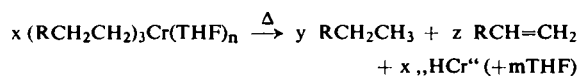
[*] Doz. Dr. G. Greber und Dipl.-Chem. H. R. Kricheldorf
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

[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°C in ungleiche Mengen *n*-Alkan und 1-*n*-Alken sowie eine Hydridochrom-Spezies, die imstande ist, die Isomerisierung von α -Olefinen zu katalysieren [1,2].



Um die Herkunft der zur Bildung von RCH_2CH_3 wie auch von „HCr“ benötigten H-Atome zu bestimmen, untersuchten wir den thermischen Zerfall von Tris([2,2- D_2]-4-phenylbutyl)chrom (1) und Tris([1,1- D_2]-4-phenylbutyl)chrom (2) [3,5] in THF.

Bei -40°C sind (1) und (2) stabil; ihre Methanolyse führt zu praktisch reinem [2,2- D_2]- bzw. [1,1- D_2]-4-Phenylbutan ((3) bzw. (4)).

Nach einer halben Stunde bei 20°C ist (1) zum Teil fragmentiert. Als Hydrolyseprodukt (Tabelle 1; Versuch 1) findet man außer H_2 und HD noch (3) mit einem Anteil [1,2- D_3]-4-Phenylbutan (5) sowie [2- D]-4-Phenyl-1-buten mit etwas [1,2- D_2]-4-Phenyl-1-buten.

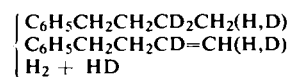
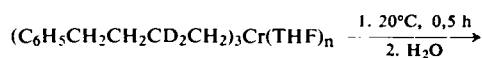


Tabelle 1. Fragmentierung von Tris([2,2-D₂]-4-phenylbutyl)chrom und Tris([1,1-D₂]-4-phenylbutyl)chrom; Isotopenzusammensetzung der Hydrolyseprodukte.

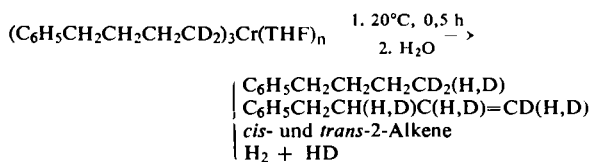
Versuch Nr.	Produkt	Menge [a]	Isotopenverteilung [b]				
			D ₀	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄
1	Alkan	86,2	0,3	3,4	81,3	14,4	0,6
	1-Alken	13,2	6,3	77,1	13,7	1,6	1,1
	H ₂ /HD	0,6 [c]	93,7	6,3	0,0		
2	Alkan	76,0	2,3	7,6	60,1	27,2	2,6
	1-Alken	0,7			[d]		
	H ₂ /HD	0,75 [c]	98,7	1,3	0,0		
3	Alkan	78,0	1,3	4,8	87,7	5,1	1,1
	1-Alken	10,0	8,0	29,3	47,0	15,0	0,7
	H ₂ /HD	0,5 [c]	97,4	2,6	0,0		

[a] Wenn nicht besonders gekennzeichnet, angegeben in % des gesamten Gemisches an gebildeten Kohlenwasserstoffen.

[b] In Relativ-%, korrigiert auf die natürliche Isotopenzusammensetzung. [c] In mmol pro mmol Chrom. [d] Nicht bestimmt.

Nach 20 Std. bei 20 °C ist sowohl die Fragmentierung von (1) als auch die Isomerisierung der dabei entstehenden 1-Alkene vollständig. Hydrolyseprodukte (Tabelle 1; Versuch 2) sind nun H₂/HD, (3) mit (5) sowie deuterierte *cis*- und *trans*-2- und 3-Alkene.

(2) zerfällt bei 20 °C schon nach einer halben Stunde sehr weitgehend, und die gebildeten 1-Alkene sind teilweise isomerisiert. Bei der Hydrolyse werden H₂, HD, (4) mit einem Anteil trideuteriertem 4-Phenylbutan, ein kompliziertes Gemisch nicht-, mono-, di- und trideuterierter 4-Phenyl-1-butene, in dem sich das Deuterium auf C¹, C² und C³ verteilt, sowie *cis*- und *trans*-2-Alkene erhalten (Tabelle 1; Versuch 3).



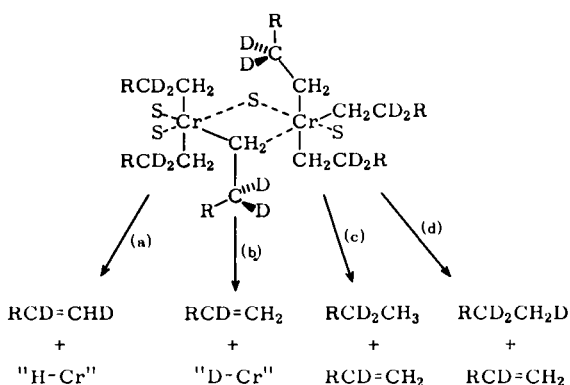
Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß bei der Fragmentierung von Tri-*n*-alkylchrom-Verbindungen

1. Wasserstoff (Deuterium)-Atome von zum Metallatom α - und β -ständigen Kohlenstoffatomen auf dieses übertragen werden [6] (HD-Entwicklung bei der Hydrolyse);

2. Wasserstoff (Deuterium) am β -Kohlenstoff von einer der ursprünglich an Chrom gebundenen Alkylgruppen aufgenommen wird (Bildung von Trideuterioalkan);

3. vor der Alken-Isomerisierung (und vielleicht während dieses Prozesses) H- und D-Wanderung über C¹, C² und C³ auftritt, und zwar ohne daß damit eine Verlagerung der Doppelbindung einhergeht.

Der Fragmentierungsvorgang umfaßt wenigstens zwei Grundschritte: der erste ist eine homolytische Spaltung oder ein Ein-Elektronenübergang in einer monomeren oder dimeren Chrom-Spezies, und der zweite ist die β -Eliminierung von Metallhydrid [7]. Für den dimeren Komplex ergibt sich folgendes Schema (R = C₆H₅CH₂CH₂; S = THF):



(a): α -Eliminierung von Metallhydrid, (b): β -Eliminierung von Metallhydrid, (c): Angriff auf das Solvens, (d): Angriff auf eine Alkylgruppe.

Eingegangen am 14. Juni 1968 [Z 846]

[*] Prof. Dr. H. H. Zeiss und Dr. R. P. A. Sneeden
Monsanto Research S.A.
Eggbühlstraße 36
CH-8050 Zürich (Schweiz)

[1] R. P. A. Sneeden u. H. H. Zeiss, J. organometallic Chem. 13, 369 (1968).

[2] R. P. A. Sneeden u. H. H. Zeiss, J. organometallic Chem. 13, 377 (1968).

[3] Die massenspektrometrische Analyse [4] der nach Hydrolyse aus den zur Darstellung von (1) und (2) verwendeten Grignard-Verbindungen entstehenden deuterierten Alkane ergab 96,3% [2,2-D₂]- bzw. 97,2% [1,1-D₂]-4-Phenylbutan.

[4] Für die Aufnahme der Massenspektren danken wir Herrn Dr. W. E. Koerner und seinen Mitarbeitern, Monsanto Company, St. Louis, Mo. (USA).

[5] Die organischen Produkte wurden durch präparative Gaschromatographie isoliert und anhand ihrer IR- und ¹H-NMR-Spektren identifiziert; ihre Isotopenzusammensetzung wurde massenspektrometrisch [4] bestimmt, die Deuterierungspositionen aus den ¹H-NMR-Spektren ermittelt. Die gasförmigen Abbauprodukte wurden in einem Vakuum-System aufgefangen, ihre Zusammensetzung konnte massenspektrometrisch [4] nachgewiesen werden.

[6] Zu ähnlichen Ergebnissen gelangten J. Chatt, R. S. Coffey, A. Gough u. D. T. Thompson, J. chem. Soc. (London) A 1968, 190, bei der Fragmentierung von Alkylplatin-Komplexen.

[7] Aufgrund unserer Resultate ist anzunehmen, jedoch nicht eindeutig zu beweisen, daß auch α -Eliminierung von Metallhydrid eintreten kann.

Synthese von 2H-1,3,5,2-P^V-Thiadiazaphosphorin-Derivaten [1]

Von A. Schmidpeter und N. Schindler [*]

Dank ihrer hohen Reaktivität gegen nucleophile Agentien eignen sich die dimeren Thiophosphonsäureanhydride (1) auch für den Aufbau von Phosphor-Stickstoff-Heterocyclen sowohl durch Cyclokondensation [2] als auch – wie hier – durch Cycloaddition. Bei der Umsetzung von (1) mit überschüssigen Dialkylcyanamiden erhielten wir in quantitativer Ausbeute Derivate eines neuen Ringsystems, 4,6-Diamino-2H-1,3,5,2-P^V-thiadiazaphosphorin-2-thione (2). Die Reaktion wird wahrscheinlich durch eine nucleophile Öffnung des Ringes in (1) [3] durch den Cyanstickstoff eingeleitet; sie erinnert an die Reaktion des zu [RPS₂] isoelektronischen [SO₃] mit Nitrilen [4].

Die Verbindungen (2) sind farblose, kristalline, gegen Wasser und Ammoniak beständige Substanzen. Analytische Zusammensetzung, Molekulargewicht, Nichtäquivalenz der Reste R¹ im ¹H-NMR-Spektrum, Intensitätsverhältnis der ¹H-NMR-Signale und Einheitlichkeit des ³¹P-Signals bestätigten ihre Struktur. Mit Methyljodid reagieren sie im molaren Verhältnis zu (3), X = J. Diese Salze sind auch aus Wasser umzukristallisieren, hydrolysieren nur sehr langsam unter Abspaltung von Methylthiol und lassen sich durch Fällung aus wäßriger Lösung, z.B. in (3), X = B(C₆H₅)₄, überführen.

Die Methylierung des Thionoschwefels von (2) bringt für alle Protonen der Dialkylamino-Gruppen eine deutliche Abschirmungsminderung mit sich. Dadurch gibt sich die Verteilung der positiven Ladung und die erhöhte Beteiligung von Phosphazenen-Bindungsstrukturen in (3) zu erkennen. Mit der Verstärkung der Phosphazenen-Ringbindung geht erwartungsgemäß [5] in der Regel eine Verschiebung des ³¹P-Signals zu höheren Feldstärken einher.

Arbeitsvorschrift:

1 mol (1) wird mit etwa 4 mol eines flüssigen Dialkylcyanamids versetzt und geht dabei stark exotherm in Lösung. Die Lösung, die einige Minuten auf 100–130 °C erhitzt wird, er-