

ameisen- oder Kohlensäureestern zum Urethan acyliert, das dann silyliert und auf die Spalttemperatur erwärmt wird. Statt Trimethylchlorsilan können auch andere Chlorsilane, z.B. Trialkoxychlorsilane, 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 ($K_p = 55-56^\circ\text{C}/14 \text{ Torr}$) 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 Trimethylchlorsilan 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.

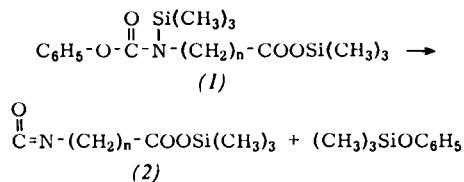
[*] Doz. Dr. G. Greber und Dipl.-Chem. H. R. Kricheldorf
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

Herstellung von Isocyanatcarbonsäure-trimethylsilylestern

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

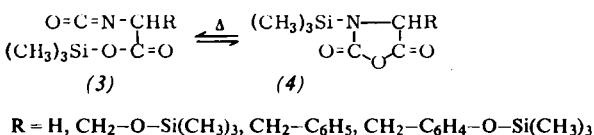
Frau Professor E. Husemann zum 60. Geburtstag gewidmet

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

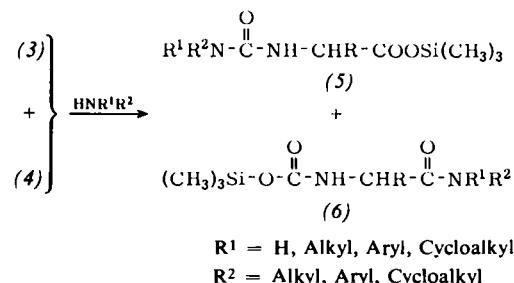


(2a), $n = 2$, $K_p = 56-57^\circ\text{C}/1 \text{ Torr}$; (2b), $n = 3$, $K_p = 41-42^\circ\text{C}/0,1 \text{ Torr}$; (2c), $n = 5$, $K_p = 80-81^\circ\text{C}/0,6 \text{ Torr}$.

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.



Zum gleichen Gemisch führt auch die Silylierung von α -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



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 α -Isocyanatbenzoësäure-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.

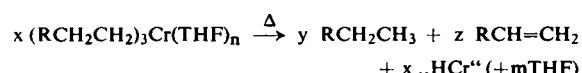
[*] Doz. Dr. G. Greber und Dipl.-Chem. H. R. Kricheldorf
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

[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-D₂]-4-phenylbutyl)chrom (1) und Tris([1,1-D₂]-4-phenylbutyl)chrom (2)^[3, 5] in THF.

Bei -40°C sind (1) und (2) stabil; ihre Methanolyse führt zu praktisch reinem [2,2-D₂]- bzw. [1,1-D₂]-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 [1,2,2-D₃]-4-Phenylbutan (5) sowie [2-D]-4-Phenyl-1-buten mit etwas [1,2-D₂]-4-Phenyl-1-buten.

