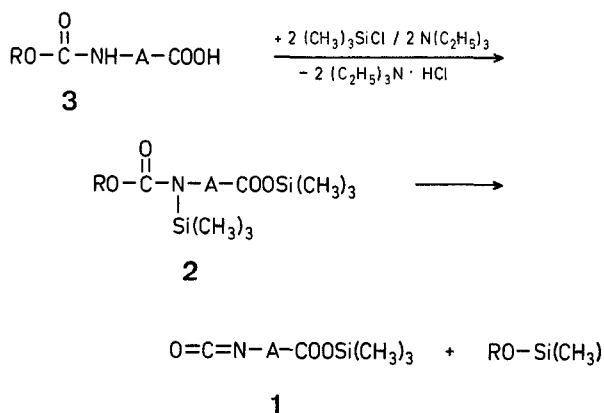


Für eine verbesserte und breiter anwendbare Herstellungsweise der Verbindungen **1** war unter Beibehaltung der Spaltung N-silylierter Carbamidsäure-Derivate des Typs **2** als geeignetem Syntheseweg die Wahl eines geeigneten N-Alkoxycarbonyl-(N-Aryloxycarbonyl)-aminosäure-Derivates (**3**) als Ausgangsstoff entscheidend:



R = Alkyl, Aryl

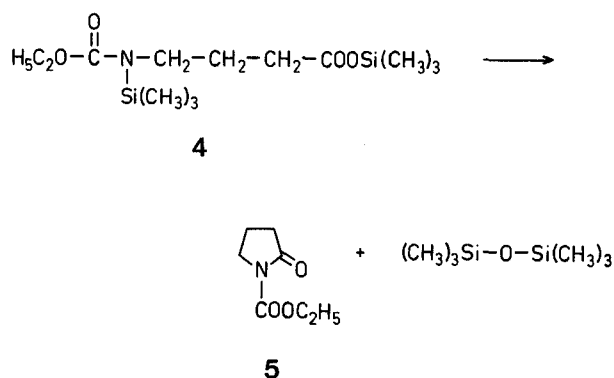
A = zweibindiger aliphatischer oder aromatischer Rest

Als Ausgangsstoffe wurden zunächst die bei den meisten Aminosäuren einfach zugänglichen N-Äthoxycarbonyl-Derivate (**3**, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) eingesetzt. Die Silylierung der NH-Gruppe mittels Trimethylchlorsilan/Triäthylamin<sup>3</sup> wird bei diesen Derivaten jedoch leicht sterisch behindert, so daß z. B. N-Äthoxycarbonyl-D,L-alanin (**3**, A = >CH-CH<sub>3</sub>) im Gegensatz zum entsprechenden Glycin- (**3**, A = -CH<sub>2</sub>-) oder β-Alanin-Derivat (**3**, A = -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) nicht vollständig silylierbar ist. Die silylierten N-Äthoxycarbonyl-Derivate des Glycins<sup>4</sup> (**2**, A = -CH<sub>2</sub>-) und β-Alanins (**2**, A = -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) lassen sich durch Destillation im Hochvakuum noch rein isolieren, da sich die N-Trimethylsilyl-N-äthoxycarbonyl-amino-Gruppe erst ab 160° zersetzt.

Der leichten Zugänglichkeit der N-Äthoxycarbonyl-amino-säuren stehen Nachteile bei der weiteren Umsetzung entgegen, die analog auch bei anderen N-Alkoxycarbonyl-Derivaten (z. B. Methoxy-, Benzoyloxy-) zu erwarten sind<sup>4</sup>.

So erfordert die vollständige Spaltung der N-silylierten Carbamidsäure-äthylester (**2**, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) Temperaturen von 180–220°, bei welchen Nebenreaktionen eintreten, so daß die Ausbeuten an destillierten Rohprodukten **1** nur bei 45–55% und an fraktionierten, reinen Produkten nur bei 35–40% liegen.

Ein besonderes Verhalten zeigt der 4-(N-Äthoxycarbonyl-N-trimethylsilyl-amino)-butansäure-trimethylsilylester (**4**), der schon bei ~140° unter Abspaltung von Hexamethyldisiloxan zu N-Äthoxycarbonyl-γ-butyrolactam (**5**) cyclisiert:



## Über die Herstellung von Isocyanatocarbonsäure-trimethylsilylestern

Hans R. KRICHELDORF

Institut für Makromolekulare Chemie der Universität,  
D-78 Freiburg/Br.

Da Isocyanatocarbonsäuren nicht bekannt sind und ihre Existenzfähigkeit zumindest zweifelhaft ist<sup>1</sup>, erfordert die Herstellung ihrer Trimethylsilylester (**1**) eine indirekte Methode. Die Synthese von aliphatischen Isocyanatocarbonsäure-trimethylsilylestern (**1**) gelang erstmals durch Umsetzung von N-Trimethylsilyl-aminosäure-trimethylsilylestern mit stöchiometrischen Mengen Kohlensäurephenylester-chlorid und Triäthylamin<sup>2</sup>. Bei dieser Methode entstehen jedoch beträchtliche Mengen an Verunreinigungen, so daß die Produkte durch vorsichtige fraktionierende Destillation isoliert werden müssen und nur in Ausbeuten von 25–35% erhältlich sind; γ- und δ-Aminosäuren lassen sich auf diesem Weg nicht umsetzen, da sie schon bei der Silylierung zu den Lactamen cyclisieren. Daneben zeigten diese Untersuchungen, daß die α-Isocyanatocarbonsäure-trimethylsilylester im Gleichgewicht mit den isomeren α-(N-Carboxy-N-trimethylsilyl-amino)-carbonsäureanhydriden vorliegen und daß dieses Gemisch oberhalb 0° nicht stabil ist.



Tab. 2. Isocyanatocarbonsäure-trimethylsilylester (I)

| Trimethylsilylester von  | Kp/Torr                 | $n_D^{20}$ | Analysen                                                       |                                                      |
|--------------------------|-------------------------|------------|----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| 2-Isocyanato-propansäure | 56–57°/1                | 1,4308     | C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub> Si<br>(187,28)  | ber. C 44,89 H 6,99 N 7,48<br>gef. 44,92 7,10 7,65   |
| 3-Isocyanato-butansäure  | 41–42°/0,1              | 1,4348     | C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub> Si<br>(201,3)   | ber. C 47,73 H 7,51 N 7,96<br>gef. C 48,02 7,51 7,30 |
| 6-Isocyanato-hexansäure  | 69–71°/0,01             | 1,4384     | C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub> Si<br>(229,36) | ber. C 52,37 H 8,35 N 6,11<br>gef. 52,31 8,32 6,40   |
| 3-Isocyanato-benzoesäure | 95–97°/0,1<br>F: 26–28° |            | C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub> Si<br>(235,32) | ber. C 56,14 H 5,57 N 5,95<br>gef. 55,85 5,66 6,19   |
| 4-Isocyanato-benzoesäure | 94–96°/0,1<br>F: 48–50° |            | C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub> Si<br>(235,32) | ber. C 56,14 H 5,57 N 5,95<br>gef. 55,95 5,71 6,09   |

**N-Äthoxycarbonyl- $\gamma$ -butyrolactam (5):** 4-Äthoxycarbonylamino-butansäure (175 g, 1 mol) wird wie unter (A) silyliert und das Produkt **4** auf 200° erhitzt, wobei ab ~140° Hexamethyldisiloxan überdestilliert. Anschließend wird das Lactam im Vakuum als farbloses Produkt abdestilliert: Ausbeute: 117 g (75%); Kp<sub>0,01</sub>: 78–80°;  $n_D^{20}$ : 1,4735.

C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub> (157,17) ber. C 53,49 H 7,05 N 8,91  
gef. 53,47 7,31 9,15

Eingang: 7. Oktober 1970

<sup>1</sup> S. GOLDSCHMIDT, M. WICK, Liebigs Ann. Chem. **575**, 217 (1952).

<sup>2</sup> H. R. KRICHELDORF, Dissertation, Universität Freiburg/Br., 1969.

<sup>3</sup> Silylierungsmittel mit N-Silylgruppe kommen für die Herstellung von Isocyanaten nicht in Frage, da die Si-N-Bindung mit der Isocyanat-Gruppe auch bei silylierten Säureamiden reagieren kann<sup>2</sup>.

<sup>4</sup> H. R. KRICHELDORF, Chem. Ber. **103**, 3353 (1970).

<sup>5</sup> J. NOGUCHI et al., J. Chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. **80**, 82 (1959); C. A. **55**, 2508 (1961).

<sup>6</sup> Y. IWAKURA, Y. ISHIZUKA, S. ISHIDOYA, Chem. High Polymers (Japan) **11**, 526 (1954);

<sup>7</sup> H. R. KRICHELDORF, Synthesis **1970**, 592.